LE

JOURNAL

DE

PHYSIQUE

Fondé par J.-Ch. d'ALMEIDA

ET LE

RADIUM

Fondé par Jacques DANNE

PUBLICATION DE LA SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE PHYSIQUE

Subventionnée par la Confédération des Sociétés scientifiques françaises
à l'aide des fonds alloués par le Parlement

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

ANNÉE 1941

TOME II — SÉRIE VIII

SOCIÉTÉ JOURNAL DE PHYSIQUE, ÉDITEUR

Administration :
12, place de Laborde, PARIS-VIII[e]
Téléphone : LABORDE 23-38

Rédaction :
10, rue Vauquelin, PARIS-V[e]
Téléphone : GOBELINS 11-02

CHIMIE PHYSIQUE

STRUCTURE DES ATOMES. RADIOACTIVITÉ

Sur un nouveau modèle d'atome, qui explique les relations quantiques et permet de retrouver les lois du rayonnement de Bohr à l'aide de la physique classique; RADULESCO D. (*Bull. Soc. Chim. Roumanie*, 1938, **20**, 39-48). — Perfectionnement d'un modèle ancien de l'auteur (*Bull. Soc. Sc. Cluj*, 1922).

Une image simple des énergies de liaison de H_3 et He_5; WAY K. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 556-561). — En appliquant la méthode de Wheeler en première approximation, on peut évaluer les différentes contributions à l'énergie totale des noyaux H_3 et He_5. Les énergies totales sont $E(H_3) = -6{,}58\ mMU$ et $E(He_5) = -19{,}51\ mMU$. Si l'on fait le calcul complet (sans approximation), l'amélioration n'est pas sensible, alors que le calcul est beaucoup plus compliqué.

Masse et niveaux énergétiques de ^{33}S; POLLARD E. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 961). — Mesures d'absorption des protons de la réaction $^{32}S + {}^{2}H \rightarrow {}^{33}S + H$. La masse ^{33}S est $32{,}9818 \pm 0{,}0030$. Ce noyau a un état excité pour 2,9 MeV et probablement un autre pour 5,58 MeV.

Séries dans les niveaux d'énergie nucléaire; GUGGENHEIMER K. M. (*Nature*, 1940, **145**, 104-105). — L'auteur interprète les niveaux d'énergie nucléaire connus de ^{10}B, ^{26}Mg et ^{223}AcX comme des valeurs propres du rotateur rigide, qui peuvent ainsi être appliquées aux noyaux. Les moments d'inertie sont en accord avec l'hypothèse d'une densité nucléaire uniforme.

Le rôle du spin dans la théorie d'électron-positon des forces nucléaires; CRITCHFIELD I. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 540). — L'interaction entre particules lourdes et électrons est considérée comme mettant en jeu les orientations relatives du spin. Les moments magnétiques normaux du neutron et du proton sont introduits de façon indirecte en corrigeant les constantes. Le rôle exacte du spin dans l'interaction de deux particules lourdes ne peut être défini qu'en prenant en considération l'orientation angulaire des forces. Son estimation prouve qu'elle est suffisamment importante et qu'elle a le bon signe pour conduire à un deuteron en « forme de cigare. »

Sur la forme et la stabilité des noyaux lourds; YOUNG G. (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1102). — L'auteur montre que le critérium de la stabilité nucléaire obtenu par Feenberg sur la base du modèle de la goutte liquide, est un cas spécial des équations plus générales trouvées par Rashewsky et Young à l'occasion de la théorie mathématique de la division des cellules biologiques. Rashevsky considère une déformation de la sphère à volume constant et détermine la variation de l'énergie de surface et le travail des forces de diffusion résultant du métabolisme cellulaire. Ces forces de diffusion dérivent d'un potentiel C, satisfaisant aux équations suivantes :

$$\Delta^2 C = K \text{ à l'intérieur de la cellule.}$$

$$\Delta^2 C = 0 \text{ à l'extérieur.}$$

sur la frontière on a : $K(C_2 - C_1) = D_1 \frac{\partial C_1}{\partial n} = D_2 \frac{\partial C_2}{\partial n}$.

Il résulte de ces équations que le noyau est stable par rapport à une déformation particulière (p. ex. ellipsoïdale) étudiée par Feenberg, il est stable sous l'influence d'une déformation qui le laisse à l'état de figure de révolution, Ainsi pour les déformations à symétrie axiale, le critérium de Feenberg est suffisant et nécessaire.

La désintégration du mésoton; ROSSI B., HILBERRY VAN N. et HOAG J. B. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 837-838). — Les auteurs ont comparé l'absorption de la composante dure des rayons cosmiques dans l'air et dans le charbon, en faisant des expériences à diverses altitudes. A égalité de masse superficielle l'air absorbe deux fois plus que le charbon. De ce résultat les auteurs déduisent que la vie moyenne du mésoton est de l'ordre de $2{,}10^{-6}$ sec.

Désintégration β et vie moyenne du mésoton; SERBER R. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 1065). — Discussion de la description donnée par Yukawa du processus de désintégration β, en supposant que le mésoton a un spin égal à un, et satisfait aux équations de Proca.

Note sur l'absorption des mésotons lents dans la matière; YUKAWA H. et OKAYAMA T. (*Sc. Pap. Tokyo*, 1939, **36**, 385-389). — Les auteurs discutent l'importance relative des différents processus d'absorption des mésotons lents. La probabilité pour un mésoton de survivre après un temps t est donnée par $E^{-(bc+W_0)t}$ où W_0 est l'inverse de la vie moyenne de cette particule et b est une constante qui correspond à la probabilité de capture par un noyau ($U^+ + N \rightarrow P$ ou $U^+ + P \rightarrow N$) et c la vitesse de la lumière. Les auteurs calculent la valeur de b et ils trouvent que dans un milieu dense comme le plomb $bc \cong 10^8\ sec^{-1}$. Si on compare cette valeur à $W_0 \cong 10^6\ sec^{-1}$ on trouve que la plupart des mésotons sont absorbés par les noyaux après avoir été complètement arrêtés. Ce résultat est en accord avec l'expérience de Montgoméry et ses collaborateurs, prouvant qu'il n'y a pas d'émission retardée d'électrons dans un absorbant de 2 cm. de plomb.

Instabilité du mésoton; POMERANTZ M. A. *Phys. Rev.*, 1940, **57**, 3-12). — L'auteur a comparé d'abord l'absorption des mésotons dans les milieux de différents numéros atomiques (eau et plomb); il a de cette façon confirmé les résultats de la théorie de Bethe et Bloch. Il a développé ensuite la théorie de la détermination de la vie moyenne du mésoton, à partir des mesures d'absorption de la composante dure dans l'air et dans les corps condensés. Puisque la probabilité de désintégration du mésoton est une fonction de l'énergie, on en peut déduire la vie moyenne au repos à partir de mesures d'absorption sur toute la composante dure, à condition de connaître le spectre d'énergie (méthode intégrale); si on ne veut pas faire d'hypothèses sur la distribution énergétique il faut faire les mesures d'absorption sur une composante d'énergie donnée, séparée en interposant des écrans relativement minces (méthode différentielle). Ces deux méthodes ont été appliquées dans les expériences de l'auteur, faites au moyen de coïncidences entre quatre séries de compteurs, entre lesquels se trouvaient des écrans pour l'absorption de la composante molle. Tout le dispositif pouvait être orienté en direction verticale ou inclinée, et dans le

premier cas il se trouvait sous un écran de plomb qui compensait la différence de l'absorption atmosphérique. Les résultats de la méthode intégrale ont donné τ_0 compris entre 3 et 4.10^{-6} sec. et ceux de la méthode différentielle $\tau_0 = 2{,}6.10^{-6}$ sec. En comparant enfin les intensités des composantes molle et dure, l'auteur trouve que τ_0 doit avoir une valeur comprise entre 4 et 12.10^{-6} sec.

Sur la courbe des gerbes et la nature des mésotons; BERNARDINI G. et CACCIAPUOTI B. N. (*Ricerca Sc.*, 1939, **10**, 933-935). — La courbe des gerbes mesurée à 2000 m. d'altitude sous un écran de 1750 kg./m_2 en matériaux légers, présente une allure semblable à celle obtenue à 200 ou 300 m. au-dessus du niveau de la mer. Ce résultat peut difficilement s'accorder avec la théorie actuelle du mésoton.

Conditions critiques dans la multiplication des neutrons; PEIRLS R. (*Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1939, **35**, 610-5). — On considère un corps sphérique de rayon a avec un neutron de vitesse $v =$ const. et du libre parcours $1/\alpha$. On a une émission de β neutrons par unité de trajet du neutron primaire, provenant de diffusion et des processus de désintégration provoqués par le neutron primaire. Si $\beta > \alpha$, ce qui semble être le cas pour l'uranium, le neutron peut déclencher une réaction de chaîne, où le nombre des neutrons secondaires est plus grand que le nombre des neutrons absorbés. Le ralentissement des neutrons devrait jouer un rôle important dans ce processus, mais l'auteur se propose de traiter seulement un cas simplifié en négligeant p. ex. la variation de α et β avec la vitesse des neutrons, etc. Il calcule la valeur minimum du rayon de la sphère a, nécessaire pour la « multiplication ». Il considère deux cas limites : 1° $1 - \alpha/\beta \ll 1$ (faible multiplication). Ce cas était traité par F. Perrin à l'aide de la théorie de la diffusion. L'auteur pousse l'approximation plus loin. 2 $\alpha/\beta \ll 1$. (Forte multiplication.) Solution de l'équation intégrale par une approximation successive. Les courbes obtenues ainsi permettent une bonne interpolation pour les valeurs moyennes.

Mesures de la section efficace pour la diffusion neutron-proton. SIMONS L. (*Det Kgl. Danske Viden. Selskab.*, 1940, **17**, 1-15). — Mesure de la diminution du nombre des neutrons de résonance (détecteurs en argent et en iode entre deux feuilles de cadmium) par effet d'un écran diffusant. Pour déterminer le nombre de neutrons décelés par le détecteur après avoir subi la diffusion, l'auteur emploie des « filtres de résonance » de la même substance que le détecteur, interposés entre la source et le diffuseur. Les résultats de ces mesures avec diffuseur d'eau donnent $\sigma HO_{1/2} = 16{,}4.10^{-24}$ cm^2 ; si on suppose que la section efficace de l'oxygène est $3{,}3.10^{-24}$ cm^2, on obtient pour a diffusion proton-neutron $\sigma = 14{,}8.10^{-24}$ cm^2.

Diffusion des mésons et moments magnétiqsue du proton et du neutron; HEITLER W. (*Nature*, 1939, **145**, 29-30). — L'auteur indique qu'un certain nombre de difficultés (moment magnétique divergent du proton, grande surface apparente de diffusion pour les mésons) sont dues à un traitement inadéquat du spin et de la charge. Il suggère que des états protoniques supérieurs avec charges $2e$, $-e$, et ceux avec spin 3/2 pourraient exister avec une masse au repos de 25 à 50 masses d'électron supérieure à celle du proton. La surface apparente pour la diffusion des mésons est alors de l'ordre de grandeur exact, et le moment magnétique du proton diverge seulement suivant une loi logarithmique.

Capture de neutrons lents et émission de rayons γ par résonance; NONAKA I. (*Nature*, 1939, **145**, 831-832). — On tente de déterminer les énergies de résonance neutronique des noyaux qui ne sont pas rendus radioactifs par capture de neutrons, utilisant les rayons γ émis au cours du phénomène de capture. La courbe intensité γ — épaisseur de la paraffine interposée présente deux maxima représentant des niveaux de résonance dans le cas du mercure, du cadmium et du fer.

Déviation de la loi de Coulomb pour un proton; FRÖHLICH H., HEITLER W. et KAHN B. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 961-962). — Réponse à une critique de W. E. Lamb sur un article précédent dans lequel les auteurs discutaient l'existence de forces à faible distance entre un proton et une charge ponctuelle, en se basant sur la théorie du mésoton.

Sur l'égalité des interactions proton-proton et proton-neutron; BROWN F. B. et PLESSET M. S. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 841-842). — Considérations basées sur la théorie du mésoton.

La diffusion des protons par les protons. III; HEYDEMBURG N. P., HAFSTAD L. R. et TUVE M. A. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 1078-1091). — Les auteurs ont étudié avec un nouvel appareil la diffusion anormale des protons par les protons, pour des énergies comprises entre 600 et 900 ekV. Le nombre de protons du faisceau primaire était déterminé au cours de chaque observation en comptant les protons diffusés vers l'arrière par une feuille mince d'or. Les nouvelles mesures sont en général en bon accord avec les résultats obtenus par les auteurs en 1936.

Les groupes de protons émis lors du bombardement des substances hydrogénées par les rayons α du polonium. II; TSIEN S. T. (*J. Phys.*, 1940, **1**, 103-111). — Dans la diffusion des particules α par les noyaux d'hydrogène, le rapport de la section efficace expérimentale à celle calculée d'après Rutherford suit une variation périodique en fonction de l'énergie des particules α. Il reste plus grand que l'unité même lorsque le parcours $R_\alpha = 1{,}2$ cm., ce qui conduit à une grande distance d'interaction nucléaire d'environ 8×10^{-1} cm. entre $^4_2$He et $^1_1$H. La variation angulaire de la section efficace montre que les moments orbitaux $l = 0$ et $l = 1$ de $^4_2$He sont également importants dans la diffusion étudiée. Les résultats sur les groupes de protons ont été comparés avec ceux d'autres auteurs. La grande distance d'interaction a été discutée. D'après les données expérimentales $^5_2$He pourrait exister dans l'état stable, la limite supérieure de sa masse, dans ce cas, serait 5,0124 ; $^5_3$Li serait instable. Les résultats ont été discutés du point de vue des théories de Mott, de Beck et de Bethe et on suggère une explication possible des groupes.

Diffusion deuton-deuton, proton-hélion et deuton-hélion; HEYDENBURG N. P. et ROBERTS R. B. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 1092-1095). — Les auteurs ont mesuré la diffusion deuton-deuton à 20° et à 45° pour des énergies de 832, 720 et 614 ekV. Le rapport entre la diffusion observée et celle prévue par la théorie classique, modifiée par Mott, est toujours plus grand que l'unité. Pour 832 kV ce rapport augmente de 1,28 à 15° jusqu'à 3,98 à 45°. Cette anomalie correspond à l'existence d'une force répulsive, sensible, seulement aux petites distances, qui s'ajoute à la force coulombienne. Les résultats obtenus pour la diffusion protons-hélion sont en accord avec la formule de Rutherford et Darwin. La diffusion deuton-hélion, montre l'existence d'une force répulsive nucléaire entre ces deux particules.

Une égalité approximative des interactions proton-proton et proton-neutron, dans le cas du potentiel mésonique ; BREIT G., HOISINGTON L. E., SHARE S. S. et THAXTON H. M. (*Phys. Rev.*, 1939, **55,** 1103). — La comparaison des potentiels d'interaction proton-proton et proton-neutron dans l'état ^1S, a conduit précédemment à attribuer à l'interaction proton-neutron une valeur légèrement plus forte qu'à celle entre deux protons. En examinant les expériences récentes de L. Simon sur la section efficace de diffusion pour les neutrons lents et les neutrons, ainsi que celles de Herb, Kerst, Parkinson et Plan et celles de Heydenburg, Hafstad et Ruve relatives à la diffusion des protons par les protons, on arrive à la conclusion que les deux interactions en question ont des valeurs beaucoup plus proches l'une de l'autre.

Bombardement de l'azote et de l'oxygène avec des protons ; CURRAN S. C. et STROTHERS J. E. (*Nature*, 1940, **145,** 224). — Les fonctions d'excitation relatives aux réactions $^{14}N + {}^1H \rightarrow {}^{15}O + h\nu$ et $^{16}O + {}^1H \rightarrow {}^{17}F + h\nu$ ont été mesurées par les auteurs. Les rendements exprimés en positons par proton se montrent égaux à $1{,}5.10^{-11}$ et $8{,}0.10^{-12}$ à $0{,}96.10^{-6}$ et $0{,}95.10^{-6}$ volts respectivement.

Emission neutronique différée accompagnant la division du noyau d'uranium ; BOSTRÖM K. J., KOCH J. et LAURITSEN T. (*Nature*, 1939, **144,** 830-831). — Outre les deux périodes antérieurement connues (12 secondes et 45 secondes) pour l'émission neutronique différée accompagnant la division du noyau d'uranium, les auteurs trouvent des périodes plus courtes. Les résultats sont en relation avec les mesures des courtes périodes β dues à la division du noyau d'uranium, et ils peuvent s'expliquer par les considérations théoriques récemment publiées par Bohr et Wheeler.

Energie et parcours des particules lourdes de la rupture de l'uranium ; HAXEL O. (*Z. Physik.*, 1939, **112,** 681-688). — L'auteur a mesuré avec un compteur proportionnel la distribution de l'énergie et des parcours des particules provenant de la rupture de l'uranium. Le nombre des particules, en fonction de la grandeur de la décharge, correspond à une courbe qui se décompose en la somme de deux droites. En tenant compte du fait que les particules étaient émises par des couches épaisses, et après avoir déterminé leur parcours dans l'aluminium, l'auteur conclut que les particules observées se partagent en deux groupes dont les caractéristiques sont les suivantes : énergie 74 MeV et 52 MeV ; masse 99 et 140 ; parcours 1,8 et 1,5 cm. d'air ; charge 38 et 54.

Relation entre la vie moyenne et le poids atomique pour les isotopes radioactifs ; AGENO M. (*Ricerca Sc.*, 1939, **10,** 466-468). — Pour un nombre assez élevé d'éléments, l'inverse du logarithme de la vie moyenne des isotopes radioactifs est proportionnel au poids atomique de ceux-ci.

Détermination des périodes des radiorhodiums et radioargents obtenus par les neutrons lents ; RAJAM J. B., CAPRON P. C. et DE HEMPTINNE M. (*Ann. Soc. Sc. Bruxelles*, 1939, **59, I,** (math.-phys.), 403-417). — Le rhodium et l'argent présentent chacun deux radioactivités β lorsqu'ils sont irradiés par les neutrons lents. Les deux périodes du rhodium sont dues aux isomères de l'isotope Rh^{104}, tandis que pour l'argent elles sont attribuées respectivement à Ag^{108} et Ag^{110}. L'objet de ce travail est d'étudier la technique de la détermination des courtes périodes, et aussi de contrôler l'arrangement expérimental en ce qui concerne les limites supérieures et inférieures d'enregistrement. Ceci corrige en partie les données fournies à ce sujet par P. Capron en 1938. Les résultats des mesures conduisent les auteurs à attribuer au Rh et à l'Ag les périodes suivantes :

$$Rh \begin{cases} 4{,}34 \pm 0{,}06 \text{ min.} \\ 44{,}6 \pm 0{,}8 \text{ sec.} \end{cases}$$

$$Ag \begin{cases} 2{,}44 \pm 0{,}06 \text{ min.} \\ 24{,}17 \pm 0{,}5 \text{ sec.} \end{cases}$$

A noter que les résultats relatifs à l'argent sont en parfait accord avec ceux de Moussa et Laurent (1938), bien que la méthode statistique de calcul n'ait pas été appliquée ici.

L'isomérie nucléaire. Résultats récents et conception actuelles ; CAPRON P. C. (*Revue Quest. Sc.*, 1940, **117,** 180-194).

Sur l'émission de paires lors du bombardement du fluor par des protons ; OPPENHEIMER J. R. et SCHWINGER J. S. (*Phys. Rev.*, 1939, **56,** 1066-1067). — Interprétation théorique d'un résultat de Fowler et Lauritsen qui avaient observé dans le fluor bombardé par protons, une émission de paires qui ne paraissait pas due à des rayons γ. Les paires seraient produites par une transition nucléaire pour laquelle l'émission de rayons γ est impossible.

Emission de paires par le fluor bombardé par protons ; FOWLER W. A. et LAURITSEN C. G. (*Phys. Rev.* 1939, **56,** 840-841). — Le fluor bombardé par protons émet des rayons γ de 6,3 MeV dus à une transition du noyau ^{16}O. Les anteurs ont observé aussi l'émission de paires, et ils remarquent que les énergies des protons pour lesquelles on observe la résonance relative à l'émission des rayons γ ne coïncident pas avec les énergies de résonance relatives à l'émission de paires. Ils en déduisent que les paires ne sont pas produites par la matérialisation des rayons γ suivant le mécanisme habituel, mais sont émises directement par le noyau.

Expériences sur la transmutation du fluor par les deutons ; BOWER J. C. et BURCHAM W. E. (*Proc. roy. Soc.*, 1939, **173,** 379-391), — Les auteurs ont étudié au moyen d'un appareil de Wilson les groupes des protons émis par le fluor sous bombardement de deutons de $0{,}8.10^{-6}$ eV, Ces protons sont émis lors de la transmutation :



$$^{19}F + {}^2H \rightarrow {}^{20}F + {}^1H,$$

et il se partagent en cinq groupes de parcours 13,0, 18,8, 21,0, 24,2, 31,0 cm. Le noyau radioactif ^{20}F a donc des états excités à 0,7, 1,0, 1,35, 1,9 MeV et sa masse à l'état fondamental (correspondant au groupe de protons de 31 cm.) est 20,0063. La transformation du ^{20}F en ^{20}Ne doit s'accomplir avec une libération d'énergie de 7,0 MeV. Pour vérifier cette conclusion les auteurs ont étudié le spectre β du ^{20}F (vie moyenne 12 sec.), en actionnant l'appareil de WILSON immédiatement après avoir interrompu le courant de deutons, et ils ont trouvé que la limite supérieure de ce spectre correspond à une énergie de 5,2 MeV. Mais l'existence d'un rayonnement γ de 2,2 MeV, qui accompagne la radiation β (et qui a été mis en évidence par l'observation des électrons projectés d'une feuille en mica) permet de concilier les résultats sur les groupes de protons avec ceux relatifs au spectre β.

Désintégration de ^{14}N et de ^{15}N produite par bombardement de deutons ; HOLLOWAY M. G. et

Moore B. L. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 705-706). — Un mélange de ^{14}N (80 0/0) et ^{15}N (20 0/0) était bombardé par des protons de 1,07 MeV : les parcours des particules α et des protons émis étaient mesurés par une chambre d'ionisation et un amplificateur d'impulsions : la réaction ^{14}N (d,α) ^{12}C s'accomplit avec émission de particules α de 11,59 et 6,37 cm. ; le noyau ^{12}C a donc un niveau excité à 4,35 MeV. Les groupes de protons de la réaction ^{14}N (d, p) ^{15}N ont respectivement 90,76, 66,10, 20,99 cm. de parcours ce qui indique l'existence de deux niveaux excités du noyau ^{15}N à 1,53 et 5,31 MeV. Enfin les particules α de la réaction ^{15}N $(d\,\alpha)$ ^{13}C ont un parcours de 5,09 cm.

Sur la diffusion des neutrons de la réaction C+D; Amaldi E., Bocciarelli D., Rasetti F. et Trabacchi G. C. (*Phys. Rev.*, 1939. **56**, 881-884). — Les auteurs ont étudié dans 39 éléments la diffusion des neutrons obtenus en bombardanl le carbone par des deutons de 600 ekV. L'énergie moyenne effective des neutrons étudiés était de 0,10 ou 0,18 MeV ; les neutrons étaient décelés au moyen d'une chambre d'ionisation remplie d'hydrogène à 20 atmosphères et d'un électromètre. Les résultats montrent qu'il n'y a pas une relation simple entre la section efficace pour la diffusion des neutrons et le numéro atomique, quoique la section efficace augmente, en général, avec le numéro atomique. Des éléments étudiés, celui qui a une section efficace plus élevée est l'uranium ($\sigma = 17.10^{-24}$ cm²), et la diffusion la plus petite est celle du lithium ($\sigma = 2.10^{-24}$ cm²).

L'attribution de la vie moyenne de 6,7 minutes à l'hypothétique ^{27}Si est incorrecte ; Bethe H. A. et Henderson W. J. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 1060-1061). — On supposait que la période de 6,7 minutes résultant du bombardement du magnésium par des particules α était due à ^{27}Si, émetteur de positons, formé par la réaction $^{24}Mg(\alpha,n)$. Les auteurs exposent les raisons qui les ont conduits à douter de cette hypothèse et décrivent les résultats d'une expérience au cours de laquelle ils ont pu montrer que les particules émises par le corps de 6,7 minutes sont des électrons négatifs. Le corps de 6,7 minutes est presque certainement ^{29}Al formé par la réaction $^{26}Mg(\alpha,p)$ et dont la masse serait 28,9893.

Expériences sur la transmutation du sodium par deutons; Murrell E. B. M. et Smith C. L. (*Proc. roy. Soc.*, 1939, **173**, 410-416). — Le sodium bombardé par deutons de 0,85 MeV, émet deux groupes de particules α de 5,0 ± 0,1 et 3,4 ± 0,1 cm. correspondant à la réaction $^{23}Na + {}^{2}H \rightarrow {}^{21}Ne + {}^{4}He$. On peut déduire, de l'énergie du groupe de long parcours, que la masse de ^{23}Na est 22,9961 ± 0,0003 ; le groupe de parcours plus petit indique l'existence d'un état excité de 1,6 MeV dans le noyau ^{21}Ne. Les autéurs ont observé aussi les protons de la réaction $^{23}Na + {}^{2}H \rightarrow {}^{24}Na + {}^{1}H$. Ceux-ci sont composés de trois groupes (7,5, 24,0, 33,4, 37,8 cm.). On en déduit que la masse de ^{24}Na est 23,9966 ± 0,0003 et que le noyau ^{24}Na possède des niveaux excités pour 0,38, 1,26 3,38 MeV. Si l'énergie libérée dans la désintégration $^{24}Na \rightarrow {}^{23}Mg + e^-$ est 5,9 MeV. la masse de ^{24}Mg est 23,9913 ± 0,0003.

Un isomère radioactif du ^{87}Sr ; Du Bridge L. A. et Marthall J.)*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 706-707) — Les auteurs attribuent la période de 2,7 ± 0,2 heures observée à partir de Sr + *d*, Sr + *n*, Rb + *p* à un état excité du noyau stable ^{87}Sr. L'examen au spectrographe magnétique du rayonnement de ce corps montre que le spectre est composé d'une seule ligne intense de 360 ekV. ^{87}Y (85 ± 5 heures) se transforme, par capture d'électron K en ^{87}Sr (2,7 ± 0,2 heures).

L'isomérie nucléaire du zinc; Kennedy J. W. Seaborg G. T. et Segré E. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 1095-1097). — ^{69}Zn, produit par la réaction $^{68}Zn\,(d,p)\,{}^{69}Zn$, présente deux périodes (13,8 heures et 57 minutes). Les auteurs démontrent qu'il s'agit de deux états isomériques, dont l'énergie diffère de 0,47 MeV. L'état excité passe à l'état fondamental (vie moyenne de 13,8 heures) avec émission de rayons γ. De son état fondamental, ^{69}Zn se désintègre par émission β avec une période de 57 minutes donnant naissance à ^{69}Ga. La valeur la plus probable de la différence de spin entre les deux états isomériques est 5 ; les rayons γ de 0,47 MeV ont un coefficient de conversion interne inférieur à 0,1.

Isotopes radioactifs à longue vie moyenne du cobalt ; Barresi G. et Cacciapuoti B. N. (*Ricerca Sc.*, 1939, **10**, 464-466). — Les auteurs ont étudié la décroissance d'une vieille source de cobalt radioactif pendant 450 jours. Ils ont observé une période de 4,7 ans ; en tenant compte de cette période, ils interprètent les courbes de décroissance obtenues avec des sources fraîches, en introduisant les vies moyennes de 265 et de 58 jours.

Etude des protons de V, Cu, Mn et Sc bombardés par deutons; Davidson W. L. Jr (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 1062). — Mesure d'absorption des protons ; détermination des parcours de différents groupes et des énergies de réaction correspondantes.

Sur la théorie de la formation radioactive de rayons β ; Möller C. (*Fys. Tidss.*, 1939, **37**, 33-39). — L'auteur expose comment l'on peut par quelques considérations simples se rendre compte des caractères principaux de la courbe de répartition de l'énergie d'un élément β radioactif sans utiliser la théorie de Fermi.

Recherche de rayons γ retardés et d'un rayonnement β_1 dans la réaction deuton-deuton ; Kammer M. H. et Harris W. T. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 839-840). — Le groupe de neutrons de faible énergie de la réaction $^{2}H(d,n)^{3}He$, mis en évidence par Bonner, doit être accompagné par des rayons γ correspondant au passage du noyau ^{3}He de l'état excité à l'état fondamental. Les recherches sur l'existence de ces rayons ayant donné des résultats négatifs, les auteurs ont examiné les possibilités suivantes : ^{3}He émet une radiation γ avec une longue période ; les rayons γ de ^{3}He sont fortement convertis ; ^{3}He se transforme en ^{3}H par émission de positons. Les essais faits pour mettre en évidence ces processus ont donné des résultats négatifs.

Energies des particules β de l'uranium X_2 ; Roof D. (*Nature*, 1940, **145**, 223). — On mesure dans un spectromètre magnétique utilisant un nouveau compteur à coïncidence l'énergie terminale de l'uranium X_2. Elle est de 2,3 MeV. Ce résultat est en désaccord avec les mesures faites à la chambre de Wilson.

Les radiations β de l'uranium X_1 et de l'uranium X_2 ; Marshall J. S. (*Proc. Ray. Soc.*, 1939, **173**, 391-409). — L'auteur a étudié la distribution énergétique des rayons β de l'U X. Pour les énergies plus petites que 280 ekV les mesures étaient faites à partir de la courbure et du parcours des trajectoires observées à la chambre de Wilson ; pour les énergies plus grandes le spectre était étudié au moyen d'un spectrographe à focalisation magnétique, et d'une chambre d'ionisation. Les rayons de U X_1 s'étendent au moins jusqu'à 265 ekV et le spectre de ce corps peut être interprété comme la superposition de deux spectres de Fermi, de limites

supérieures 130 et 300 ekV. et d'intensités relatives dans le rapport de 4 à 5. Les mesures au spectrographe indiquent la présence d'une raie β à 686 ekV correspondant à l'émission de rayons γ de 802 ekV; ce résultat, et la distribution énergétique des rayons β sont expliquables en supposant que le spectre du UX_2 est formé de deux spectres du type de Fermi, dont l'un serait responsable des 95 0/0 de l'intensité totale et aurait un maximum d'énergie de 2,32 MeV, et l'autre des 5 0/0 de l'intensité totale et aurait une limite d'énergie de 1,52 MeV.

Coïncidences entre les rayons β et γ du ^{24}Na; LANGER L. M., MITCHELL A. C. G. et MC DANIEL P. W. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 962-963). — Les auteurs ont mesuré les coïncidences entre deux compteurs dont l'un était sensible aux rayons γ et l'autre aux rayons β d'une source de ^{24}Na. Le nombre de coïncidences varie de la même façon que les nombres de rayons β, quand on met des écrans sur leur parcours. Ce résultat indique que le spectre β de ^{24}Na est de nature simple; le nombre moyen de rayons γ émis par désintégration est 2,36.

Le spectre β du RaE du côté des faibles énergies; FLAMMERSFELD A. (*Z. Physik*, 1939, **112**, 727-743). — L'auteur expose une recherche sur le spectre β du RaE faite à l'aide d'un spectrographe magnétique et d'un compteur. Les conditions expérimentales ont été soigneusement étudiées en vue de réduire l'absorption et la réflexion des électrons qui peuvent fausser les résultats du côté des faibles énergies. Les sources étaient déposées sur des feuilles légères de 0,1 μ d'épaisseur; la fenêtre du compteur était fermée par une feuille de 0,3 μ. Les résultats ainsi obtenus sont valables sans corrections, à partir de l'énergie de 25 ekV. La forme générale du spectre correspond bien à celle calculée d'après la théorie de Konopinski-Uhlenbeck, mais près de la limite supérieure de l'énergie, la différence entre la théorie et l'expérience est sensible. En extrapolant la courbe on observe que le nombre d'électrons comptés n'est pas nul pour l'énergie 0. La limite supérieure observée pour le spectre continu est de 1170 ekV.

Radiation γ de faible énergie du lithium bombardé par protons; FOWLER W. A. et LAURITSEN C. C, (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 841). — Les auteurs observent l'émission de rayons γ de 495 ± 25 ekV, avec des résonnances ayant lieu pour des protons de 1080 et 1290 ekV. Ils pensent que ces rayons sont attribuables à l'excitation du ^{7}Li, sans capture du proton.

Recherche sur la radiation γ de ^{13}N à l'aide d'un spectrographe magnétique: VALLEY G. E. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 838-839). — Le spectre γ était étudié par le noircissement de plaques photographiques exposées aux électrons secondaires libérés dans des feuilles de plomb et d'aluminium, et focalisés dans un champ magnétique. L'auteur a pu déceler de cette façon le rayonnement d'annihilation des positons, mais il n'a pas obtenu la confirmation de l'existence d'un rayonnement d'environ 280 ekV, signalé par d'autres auteurs.

Rayons γ du glucinium et de l'azote bombardés par deutons; CRANE H. R., HALPERN J. et OLESON N. L. (*Phys. Rev.*, 1940, **57**, 13-14). — Les auteurs ont mesuré les trajectoires de brouillard dues aux électrons Compton projetés à partir d'une couche mince de carbone par les rayons γ de Gl + D et de N + D. Ils ont observé par cette méthode des raies γ de 3,45 et 1,0 MeV pour Gl + D, et des raies de 8,2, 6,6 5,1, et peut-être 4,1 et 2,5 MeV, dans le cas de N + D. Ils discutent ensuite la possibilité d'expliquer l'origine de ces rayonnements pour les énergies des particules lourdes émises dans les réactions étudiées.

Changements de sexe de la Drosophila Melanogaster provoqués par irradiation de neutrons provenant d'un cyclotron; NISHINA Y. et MORIWAKI D. (*Scient. Papers Tokyo*, 1939, **36**, 419-425). — Plusieurs séries d'expériences ont été faites sur les mouches à différents états (larves, nymphes, adultes), et avec des intensités et des durées d'irridiation variables. C'est sur les mâles adultes que l'on a observé le pourcentage de mutations le plus élevé. Ce pourcentage est approximativement proportionnel à la « dose » de neutrons.

Etude des rayonnements β et γ du dépôt actif du thoron; ARNOULT R. (*Ann. physique*, 1939, **12**, 241-388).

L'effet des rayons X sur les érythrocytes; DRUMMOND D. H., TOLLMAN J. P. et RICHARDS F. L. (*J. Phys. Chem.*, 1940, **44**, 172-180). — Essai sur du sang de mouton centrifugé. L'irradiation cause un gonflement de l'érythrocyte et une certaine hémolyse; le volume diminue ensuite au repos pour les suspensions iso et hypotoniques.

Une expérience sur les effets de la radiation γ sur le charançon; GRIMMETT L. G. et HERFORD G. V. B. (*Nature*, 1939, **144**, 939). — On décrit une expérience destinée à vérifier la possibilité de lutter contre les insectes au moyen de diverses radiations. L'expérience a porté sur un lot de charançons; la stérilisation a été obtenue par une dose de rayons β et γ estimée à 10^5 röntgens.

Détection de contaminations radioactives au moyen du compteur de Geiger et Muller; CURTISS L. F. (*Bur. Stand. J. Research*, 1939, **23**, 137-143). — Description d'un appareil, entièrement alimenté en courant alternatif, qui permet une détermination rapide et soigneuse des contaminations radioactives équivalentes à un micro-gramme de radium par mètre carré. Le détecteur de l'activité est un compteur et l'indicateur un milliampèremètre.

Une source à arc d'un modèle modifié pour le cyclotron; MC MILLAN E. et SALISBURY W. W. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 836). — Les auteurs décrivent un type modifié de source d'ions à arc pour le cyclotron. La nouvelle source permet d'augmenter le courant d'ions.

Age géologique maximum et quelques conséquences de l'hypothèse de Wilkins. II, Radioactivité β du Lu^{176}, et sensibilité spectrochimique; LOPEZ DE AZCONA J. M. (*An. esp. Fisica Quim.*, 1939, **35**, 7-11). — En se basant sur l'hypothèse de Wilkins, qui admet que U 1 et AcU ont un équilibre radioactif, on trouve que le plus grand âge géologique est égal à $3{,}75 \times 10^9$ années. En supposant que Pb provient d'une différentiation de Ra, il aurait commencé à apparaître après $0{,}182 \times 10^9$ années. On étudie la radioactivité de Lu dans la transformation $Lu^{176} \rightarrow Ce^{176} + \beta \nearrow$ et la possibilité de dosage de Lu par des moyens spectrochimiques.

Action chimique da la radiation γ de ^{80}Br; FAIRBROTHER F. (*Nature*, 1940, **145**, 307). — Expériences sur l'échange de radiobrome entre des bromures organiques et inorganiques. Le Br radioactif d'une vie moyenne de 18 min. peut être séparé presque complètement des autres par extraction d'un bromure organique radioactif avec certains bromures inorganiques et certains métaux. Puisque l'énergie de recul méca-

nique des rayons γ émis pendant la transformation isomérique de ^{80}Br est trop faible pour briser la liaison C-Br ou pour donner lieu aux réactions observées, on attribue ces dernières à une rupture de la liaison par une photo-dissociation intramoléculaire.

Sur une propriété des radiocolloïdes; CHAMIE C. et MARQUES B. E. (*C. R.*, 1939, **208**, 877-879). — La méthode de centrifugation des radiocolloïdes précédemment décrite (*ibid.*, 1939, **208**, 1300) a été vérifiée sur le polonium en solution NO_3H normale et en solution SO_4H_2 normale. D'autre part des expériences quantitatives ont établi que le pourcentage de groupements colloïdaux qu'une solution fortement acide abandonne sur la paraffine est fonction de la teneur en Po de la solution.

PROPRIÉTÉS DES ATOMES — POIDS ATOMIQUES

Densités limites et poids moléculaire de l'oxygène, du gaz carbonique, du gaz sulfureux et de l'hydrogène sulfuré. Poids atomiques du carbone et du soufre; MOLES E., TORAL Mlle T. et ESCRIBANO A. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 1439-1452). — Description de la méthode expérimentale permettant de déterminer les masses moléculaires avec une précison relative de l'ordre de 10^{-4}; résultats relatifs à quelques gaz compressibles entre les pressions de 0,25 et 1 atm. Toutes corrections et discussions faites on est conduit aux valeurs suivantes : $S = 32{,}063$ et $C = 12{,}007$ en accord satisfaisant avec les nombres actuellement admis.

Composition isotopique de l'oxygène dans les roches carbonatées et dans les minerais d'oxyde de fer; DOLE M. et SLOBOD R. L. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 471-479). — Les auteurs ont apporté des améliorations à l'appareillage habituel de mesures de densité (flotteur en pyrex, thermomètre à résistance de platine). Ils ont examiné un marbre de Grenville, une dolomie du Niagara, un calcaire de Pennsylvanie, des coquilles fossiles, qui sont tous des minéraux carbonatés d'âge géologique varié, et n'ont trouvé aucune différence significative dans la composition isotopique de l'oxygène en fonction de l'âge. Lorsqu'on attaque le marbe de Grenville par un acide, l'eau dense obtenue après réduction par H_2 du CO_2 formé, a une densité de 9,2 parties p. 1000 plus grande que la normale, alors que lorsqu'on fait dégager CO_2 par méthode thermique, l'eau obtenue est seulement de 7,9 parties p. 1000 plus lourde. Cette différence est due au fractionnement des isotopes qui se produit lorsque $CO_3^{=}$ est décomposé par un acide. La valeur 7,9 parties p. 1000 peut s'expliquer quantitativement à l'aide de la théorie de l'équilibre de l'échange des isotopes de Urey et Grieff. Il n'y a pas de différences marquées de composition isotopique de l'oxygène des minerais de fer du Moyen-Huroien et du Kewatin-Uronien et la légère différence observée dans les expériences sur les minerais du type dolithique et du type silurien est probablement due à la présence de carbonates dans le minerai.

Note sur la construction et l'utilisation d'une colonne à diffusion thermique pour la séparation des isotopes; TAYLOR T. I. et GLOCKLER G. (*J. Chem. Physics.* 1939, **7**, 851-852). — On décrit une colonne à diffusion thermique de 15 m. dans laquelle la concentration de CH^4 en ^{13}C est doublée en 2 jours.

La séparation des gaz par diffusion; MAIER C. G, (*J. Chem. Physics.* 1939, **7**, 854). — La diffusion d'un mélange de deux gaz dans un troisième se fait suivant la loi de Graham ; elle permet donc la séparation des deux premiers, d'autant plus facilement que l'on choisit comme gaz auxiliaire une vapeur condensable. Description d'un appareil jusqu'ici utilisé à des fins industrielles, mais que l'auteur envisage d'appliquer à la séparation des isotopes.

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES MOLÉCULES

Tableau périodique des éléments chimiques; GUZMAN J. (*An. esp. Fisica Quim.*, 1939, **35**, 104-106). — Représentation graphique en prenant les nombres atomiques pour abscisses et les valeurs numériques des propriétés pour ordonnées.

Détermination du poids moléculaire à l'aide d'ultra-centrifugeuses sans système d'observation; PAIC M. (*Bull. Soc. Chim. Yougoslavie*, 1939, **13**, 38-40). — L'auteur décrit différentes méthodes de détermination des constantes de sédimentation (Svedberg, Becchold et Schesinger Elford) et expose une méthode relativement simple et indépendante du mode de centrifugation. Par cette méthode il a pu déterminer la constante de sédimentation de l'hémolyse spécifique de lapin-anti-mouton. Celle-ci est de $18{,}9 . 10^{-13}$ cm. sec^{-1} $dynes^{-1}$. En supposant la molécule sphérique et connaissant la densité des globulines on déduit de cette constante de sédimentation un PM. de 420.000.

La densité du chlore gazeux; ROSS A. S. et MAASS O. (*Canad. J. Research.*, 1940, **18 B**, 55-65). — La densité de Cl_2 gazeux a été déterminée entre 15 et 75° C. et jusqu'à 2 atmosphères. Les nombres trouvés concordent parfaitement avec les résultats des mesures précises de Jaquerod et Tourpaian à 15° C. et 725 mm., et de Pier à 1 atmosphère L'équation proposée par Maas et Mennie s'adapte à toute la série des résultats expérimentaux et donne par extrapolation pour les autres régions des nombres concordant avec ceux des auteurs cités. Les tables des densités expérimentales et calculées et des poids moléculaires apparents montrent comment Cl_2 s'écarte de la théorie. On donne l'équation d'état sous une forme convenant au calcul de la densité de Cl_2 dans les applications iudustrielles.

L'état moléculaire des liquides inorganiques; MORGAN A. R. et BOWDEN St. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 394-397). — On a déterminé les masses moléculaires de Cl_3As, Cl_3P, Cl_2S_2, Cl_3PO, Cl_2SO, Cl_2SO_2 en solution dans le benzène. Ces masses sont normales, sauf pour Cl_3PO.

La structure moléculaire des liquides par l'étude de modèles; KAST W. STUART H. A. (*Z. angew. Chem.*, 1939, **52**, 513). — Les auteurs ont étudié les mouvements pris par la surface d'une couche de molécules représentées par des modèles spécialement construits et placés dans un appareil à agiter ; l'étude a porté sur des molécules de différentes structures et disposées en couches de diverses épaisseurs.

Contribution à un développement moderne du concept de « coordination ». I. Introduction; BONINO G. B. (*Gazz, Chim. Italiana*, 1939, **69**, 763-779). — Mémoire théorique.

Stéréochimie de composés minéraux complexes. VII. Mécanisme de la transformation de Walden dans quelques réactions conduisant

à la formation de l'ion cobalto-diéthylènediamine cobaltique; Bailar J. C. Jr et Peppard D. F. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 820-823). — Les auteurs montrent que la transformation du chlorure de cobalti-dichloro-diéthylènediamine *l* en sel carbonato *d* a lieu avec formation intermédiaire d'un composé aquo tandis que la transformation du sel carbonato *l* a lieu directement. Les transformations des complexes cobaltiques dibromo- et chlorobromo diéthylènediamine sont strictement analogues à la réaction correspondante du sel dichloro. On a voulu appliquer ces résultats à la réaction des oxalates avec le chlorure dichlorodiéthylènediaminecobaltique *l*: mais sans réussir à obtenir un produit *d*, sans que l'on puisse discerner si cet échec est dû à la lenteur de la réaction ou à une différence fondamentale de réaction. On a transformé le carbonate de cobaltichloroaquodiéthylènediamine en sel dichloro *cis* en le mettant en suspension dans le chlorure de thionyle.

Les formes polymorphes des composés organiques; Timmermans J. (*Bull. Acad. roy. Belg.*, 1939, **25**, 417-430). — Essai de classification des formes polymorphes en se basant sur certains critères de discrimination. On peut grouper les formes polymorphes en cinq catégories : 1° les corps de la série chalconique étudiés par Weygand ; 2° les divers représentants des composés globulaires ; 3° les termes successifs de diverses séries homologues ; 4° les substances isomorphes au sens de Mitscherlich ; 5° les corps fournissant le phénomène de génotypie. Dans cette classification les considérations stéréochimiques jouent un rôle important pour l'interprétation des faits.

La variation de la structure de l'eau dans les solutiont ioniques; Stewart G. W. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 869-877). — On a longtemps pensé que la présence d'ions dans les solutions aqueuses entraîne une contraction de l'eau. L'étude au spectromètre à ionisation de la diffraction des rayons X par des solutions d'électrolytes très divers conduit aux conclusions suivantes : *a*) la présence d'électrolyte entraîne une variation des diagrammes de diffraction analogue à celle produite par une augmentation de température. Il y a destruction progressive de la structure tétraédrique de l'eau, par variation du nombre de coordination, ce qui conduit à un empilement moléculaire plus compact, mais non pas à une simple contraction générale de la structure : *b*) l'action des ions n'est pas confinée aux molécules immédiatement voisines, mais s'étend à assez grande distance ; *c*) l'action perturbatrice de l'ion varie avec la concentration, en relation manifeste avec la variation de volume molaire ionique apparent, et il semble que l'altération de la structure liquide ait beaucoup plus d'importance que les seules actions électrostatiques de la théorie de Debye-Hückel.

Les dimensions des molécules d'hydrogène sulfuré et d'hydrogène arsénié et la possibilité d'existence de dérivés doués d'activité optique; Sutherland G. B. B. M., Lee E. et Wu C. K. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 1373-1380). — On a déterminé les dimensions des molécules d'hydrogène phosphoré et d'hydrogène arsénié à partir des données spectroscopiques relatives à PH_3, PD_3, AsH_3 et AsD_3, Comme la structure rotationnelle est encore inconnue il a été nécessaire d'utiliser l'hypothèse de forces de valence pour déterminer l'angle $\widehat{XH,XH}$ à l'aide de constantes vibratoires. On a obtenu les résultats suivants : XH = 1,46 et 1,56 ; $\widehat{XH,XH}$ = 99° et 97° ; hauteur de la pyramide ; 0,67 et 0,75 Å respectivement pour PH_3 et AsH_3. A l'aide de ces dimensions on a calculé la hauteur de la barrière énergétique qui s'oppose à la traversée de l'atome X à travers le plan des atomes H ; la valeur trouvée est voisine de celle de NH_3, soit 2000 cm^{-1}, mais la fréquence de l'inversion est 1000 fois plus faible que dans ce dernier cas. Le remplacement de l'hydrogène par des groupements plus lourds pourrait conduire à une inversion suffisamment lente pour qu'il soit possible de séparer les isomères optiques à des températures assez basses.

La structure du fer pentacarbonyle et des hydrures des carbonyles de fer et de cobalt; Ewens R. V. G. et Lister M. W. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 681-691). — Etude par diffraction électronique des vapeurs de $Fe(CO)_5$, $Fe(CO)_4H$ et $Co(CO_4)H$; $Fe(CO)_5$ a une structure en bipyramide triangulaire, alors que les hydrures ont un arrangement tétraédrique de leurs groupement CO, et doivent s'écrire respectivement $Fe(CO)_2.(COH)$ et $Co(CO)_3.(COH)$. La mesure de la longueur des liaisons montre que la distance du métal au carbone dans les composés étudiés est inférieure à la somme des rayons covalents.

Diffraction des rayons X par l'éthanol; Harvey G. G. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 878-880). — Les diagrammes de diffraction des rayons X par l'éthanol liquide à 25 et — 75° C sont soumis à une analyse de Fourier radiale. On observe un maximum de densité électronique à 1,5 Å, correspondant aux distances C-C (1,54) et C-O (1,43) superposées, et un à 2,4 Å, qui est attribué aux distances C-O. Ce sont les seuls maxima bien définis correspondants à des distances fixes. Un troisième maximum à 2,9 Å correspond aux liaisons intermoléculaires des groupes OH ; chaque OH est lié, en gros, à deux autres, comme dans le cas de CH_3OH (id., *ibid.*, 1938, **6**, 111).

Distance brome-brome dans les dibromures des stilbène *cis* et *trans*; Mc Cullough J. D. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 480-482). — On a déterminé les distances séparant les deux bromes des molécules cristallisées des dibromures de stilbène d'après les diagrammes de poudre de ces substances. On a trouvé la valeur 4,50 Å pour le dibromure *meso*, 3,85 Å pour le dibromure *dl*. Dans le *meso*, tous les groupes semblables sont *trans* l'un par rapport à l'autre, tandis que dans le *dl*, les atomes de brome sont aussi rapprochés les uns des autres que le rayon de van der Waals du brome le permet. Ces résultats appuient le postalat de Young et Pressman et sont en accord avec les moments électriques dipolaires trouvés par Weissberger.

Etude aux rayons X des esters de l'acide polymétatellurique; Mathieu M. et Stora C. (*C. R.*, 1939, **209**, 834-836). — Les esters TeO_4R_2 ($R = CH_3$, C_2H_5, C_3H_7 *n*. et iso, C_4H_9 *n*. et iso, C_5H_{11} iso, C_7H_3), poudres amorphes, indistillables, se décomposant sans fondre, ont été étudiés aux rayons X à l'aide du dispositif de Guinier (*ibid.*, 1937, **204**, 115). Les diagrammes présentent une succession d'anneaux concentriques qui paraissent correspondre à des ordres successifs de diffraction. Ces anneaux se resserrent à mesure qu'augmente le nombre de CH_2 de la chaîne, exception faite pour le tellurate de propyle, qui fournit des anneaux de diamètre inférieur à ceux des tellurates d'éthyle et de butyle.

Etude de la variation des constantes physiques dans les séries homologues. II. — Densité; Gomez Aranda V. (*An. esp. Fisica Quim.*, 1939, **35**, 45-63). — Dans les séries homologues le volume moléculaire à 20° C. et la densité à cette même température sont donnés par :

$$V_{20} = aM + b$$

$$D_4^{20} = \frac{1}{a + \frac{b}{M}}$$

où a est une constante fixe, égale à 1,167 pour toutes les séries, appelée constante d'homologie ; b varie d'une serie à l'autre, c'est la constante fonctionnelle.

Nouvelles données sur la cohésion de composés simples ; STEVELS (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58**, 229-256). — I. — La contribution des moments dipolaires partiels à la cohésion doit être regardée comme un effet d'orientation (effet Keesom) ; l'effet de polarisation (effet Debye) serait dû uniquement au moment dipolaire total des molécules. De telles conceptions permettent de résoudre certains problèmes que posait jusqu'ici la théorie des points d'ébullition. Elles permettent de prévoir en particulier que le terme de correction T_D, qui intervient dans la formule du point d'ébullition et qui est fonction du nombre d'atomes d'H présents dans la molécule, est constant pour chaque série de dérivés du méthane, ainsi que pour les dérivés halogénés de l'éthane et de l'éthène ; elle explique également pourquoi les dérivés totalement halogénés de ces corps n'ont pas de terme T_D, bien qu'ils possèdent au moins deux moments dipolaires partiels. — II. — La preuve expérimentale de la théorie précédente est fournie par le tableau des points d'ébullition des composés halogénés du méthane, de l'éthane et de l'éthène répartis en plusieurs séries selon le type des effets de cohésion en jeu. Le cas des isomères 1-1 et 1-2 cis et trans est discuté. Les anomalies observées pour les points d'ébullition de $C_2H_2I_2$ et de C_2H_2ICl s'expliquent aisément par la nouvelle théorie.

Produits chimiques de guerre. X. Fondements théoriques de l'interprétation de la structure moléculaire basée sur le moment dipolaire ; MOHLER H. et ZAHN C. T. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 1276-1283). — Le moment d'ensemble d'une molécule s'obtient additivement par la composition vectorielle des moments partiels. Les moments partiels sont imputés à des groupes déterminés, ou mieux aux liaisons ainsi créées entre deux atomes ; on admet en outre que le moment vectoriel est orienté selon la ligne de liaison considérée et sensiblement constant dans des combinaisons analogues. On suppose enfin une rotation libre des groupes autour de la direction du trait de valence de la simple liaison. Pour des molécules à rotation libre, on calcule assez simplement et sans intégration le moment quadratique moyen. En fait, la question se complique beaucoup à cause de l'intervention de facteurs qui s'opposent à la rotation libre, à savoir : 1° empêchement électrostatique (exemples : dichloroéthane, diacétyle, etc.) ; 2° interaction dite de H-Cl, se produisant dans les combinaisons où des atomes de polarité contraire sont assez proches l'un de l'autre (exemples : éthylène-chlorhydrine, *o*-chlorophénol) ; 3° empêchement par résonance quantique par suite d'une double liaison déplaçable (exemples : -COOH et $COOCH_3$; 4° empêchement stérique (exemple anhydride acétique). — **XI. — Moment dipolaire et structure moléculaire. Interprétation des résultats expérimentaux ;** ID. (*Ibid.*, 1284-1296). — Discussion sur les bases de la théorie précédente des chiffres obtenus dans la mesure des moments dipolaires des quatre groupes de produits chimiques de guerre (*ibid.*, 1938, **21**, 789).

Note sur l'effet de solvant dans les mesures de moments dipolaires ; HOBBS M. E. (*J. Chem. Physics.*, 1939, **7**, 849-850). — A partir de l'équation d'Onsager donnant le champ de « réaction » R du milieu déformé par un dipôle sur un dipôle, on obtient la relation :

$$P_o^\infty = \frac{4\pi N}{3}\left(\frac{\mu^2}{3kT + C'\mu R}\right) \quad \text{avec}$$

$$R = \frac{25,2}{V}\left(\frac{2\varepsilon - 2}{2\varepsilon + 1}\right)\frac{\mu^2}{10^{-23}}$$

entre la polarisation d'orientation à dilution infinie P_o^∞, le moment μ du dipôle, la constante diélectrique ε du solvant non polaire et le volume molaire V. Les autres lettres ont leur signification habituelle. C' est une constante indépendante du solvant non polaire, caractéristique de la molécule polaire. C' étant déterminé avec C_6H_6, l'accord est excellent pour un grand nombre d'autres solvants.

Caractère ionique et moment dipolaire ; WALL F. T. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 800-803). — On donne une théorie pour les moments dipolaires des molécules diatomiques et on montre que la somme des moments dipolaires de 2 états résultant de la résonance est la même que celle résultant des moments dipolaires des états originaux. En assignant à la fonction d'onde la forme : $\Psi = \Psi_c + a\,\Psi_i$ pour un système résonant entre les états ionique et de covalence, on a calculé les limites supérieures et inférieures à $[a]$ en employant les valeurs des moments dipolaires ; on compare les résultats obtenus avec ceux basés sur des calculs énergétiques. Application aux 4 hydracides halogénés.

Constantes diélectriques des sels d'ammonium au voisinage de la température du point de transformation inférieur. I. — Chlorure et bromure d'ammonium ; BRUCE J. H. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 706-711).

Moment dipolaire, induction et résonance dans les benzènes tétra-, penta- et hexasubstitués ; SMYTH C. P. et LEWIS G. L. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 721-727). — On a mesuré les moments dipolaires de 14 benzènes tétra-, penta- et hexa substitués en solution diluée dans C_6H_6 : penta méthylchlorobenzène, pentachlorotoluène, penta-chloro-éthyl-benzène pentachlorobenzène, tétra-chloro-1,2,3,4-benzène, trichlorométsitylène, dichlorodurène, trichloro-2,4,6-toluène, trichloropseudocumène, tétrachloro-*o*-xylène, dichloro-4,5 *o*-xylène, trichloro-3,4,5 *o*-xylène, dichloroprehnitène, dinitroprehnitène. On a comparé les valeurs obtenues avec celles que l'on peut calculer en faisant la somme vectorielle des moments des benzènes monosubstitués et on a tenu compte de l'effet de l'induction entre les groupes en employant le moment d'une molécule di-, tri- ou tétrasubstituée comme vecteur simple. Dans l'ensemble on a obtenu un accord satisfaisant entre les valeurs observées et les valeurs calculées. Dans le cas du *p*-chloronitrobenzène, l'altération du moment dû à un groupe, produite par les effets de résonance d'un autre groupe est évidente, mais elle est trop faible pour être décelée avec certitude lorsqu'il s'agit de groupements CH_3 et CH_3, CH_3 et Cl, ou Cl et Cl, bien qu'il soit probable qu'il y ait une légère augmentation de moments due à de tels effets.

Constantes diélectriques de quelques couples de diastéréoisomères ; WINSTEIN S. et WOOD R. E. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 548-551). — Détermination au moyen d'un appareil décrit précédemment, *ibid.*, 1939, **61**, 3259, des constantes diélectriques de 7 couples de diastéréoisomères : diacétoxy-2,3-butanes, diacétoxy-

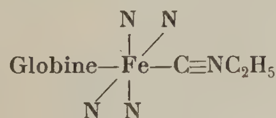
2-3-pentanes, diacétoxy-3-4-heptanes, dibromo-2-3-butanes, dibromo-2.3-pentanes, dibromo-3-4-hexanes et acétoxy-2-bromo-3-butanes. En général, les membres d'un couple de diastéréoisomères ont des constantes diélectriques qui diffèrent suffisamment pour que cette grandeur puisse permettre de les différencier. On a calculé les moments dipolaires au moyen de l'équation d'Onsager.

Composé	Moment dipolaire de l'isomère *meso* ou *d.l étythro*	Moment dipolaire de l'isomère *d.l* ou *d.l threo*
Diacétoxy-2.3-butane	2,35	1,95
Diacétoxy-2-3-pentane	2,48	2,07
Diacétoxy-3.4-heptane	2,68	2,18
Dibromo-2.3-butane	1,73	1,62
Dibromo-2.3-pentane	1,67	1,90
Dibromo-3.4-hexane	1,57	2,06
Acétoxy-2-bromo-3-butane	2,23	2,26

Structure de zwitterion dans les composés carbonylés non saturés; WEIZMANN Mlle A. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 329-333). — Détermination de la structure en zwitterion à l'aide de mesures de moments polaires dans le cas des composés suivants : para-diméthyle-amido-benzaldéhyde, para-diméthyle-amido-benzol-acétophénone- et para-amino-benzoate d'éthyle.

Pertes diélectriques dans les mélanges de polystyrènes; FRANCK F. C. et JACKSON W. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 440-445). — Le maximum de la courbe des pertes diélectriques en fonction de la température signalé par Debye dans le cas des substances polaires dans la paraffine a conduit les auteurs à essayer un milieu plus rigide : le verre à base de polystyrènes contenant des substances polaires comme le phtalate de butyle, le palmitate de cétyle, etc... Ils trouvent aussi un maximum très net (vers 40° pour le diphényle chloré). Cela montre que le milieu n'exerce pas de gêne appréciable sur l'orientation des dipôles. Pour des substances comme la bakélite on observe deux maxima en fonction de la température, le premier étant attribuable à l'orientation des groupements OH et le second (celui qui correspond à la température la plus haute) à l'orientation de molécules entières.

Propriétés magnétiques des composés éthylisocyanure de ferrohémoglobine et imidazol-ferrihémoglobine : RUSSEL C. et PAULING L. (*Proc. not. Acad. Sci. Washington*, 1939, **25**, 10, 517-522). — L'isocyanure d'éthyle se combine avec la ferrohémoglobine en donnant un composé dont le spectre d'absorption présente deux raies à 5.540 et 5.250 Å. Ce corps est diamagnétique et les auteurs lui attribuent la structure :



L'imidazole et l'hémoglobine donnent également un composé défini, les auteurs ont trouvé qu'il en était de même pour l'imidazole et la ferrihémoglobine, le produit formé a un spectre différant peu de celui de l'hydroxyde de ferrihémoglobine. Ils ont fait l'étude magnétique de ces deux corps.

Essais polarimétriques sur le comportement de l'acide l-malique cristallisé, sous l'action de la chaleur; DESCAMPS R. (*Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1940, **49**, 1-20). — On a soumis, dans un appareil spécial, des échantillons d'acide malique cristallisé en poudre très fine à l'action de la chaleur sous la pression atmosphérique à des températures ne dépassant pas sensiblement 100°, et on a examiné polarimétriquement les solutions aqueuses réalisées avec les prises d'essai chauffées. On a constaté une exaltation du pouvoir rotatoire, accompagnée d'une élimination d'eau; les variations du pouvoir rotatoire à température constante en fonction du temps de chauffage présentent généralement une portion très infléchie entre deux portions peu infléchies et semblent aboutir à un palier; à 104° et 120° on a obtenu cependant des courbes à maximum. En ce qui concerne les courbes de dispersion rotatoire, prises dans l'intervalle 5893-4358 Å, leur allure se modifie insensiblement sous l'effet du chauffage et d'anormale devient peu à peu régulière. Il semble enfin que dans le domaine du spectre visible, les droites de Darmois des solutions immédiates se coupent en un même point, dans les limites des erreurs possibles.

Nouvelle méthode de séparation des composés racémiques; HENDERSON G. M. et RULE H. G. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1568-1573). — On montre que le *dl-p*-phénylènebisiminocamphre peut être résolu en profitant de la différence des coefficients d'adsorption des formes *d* et *l* du lactose solide. Le composé racémique est adsorbé dans la partie supérieure d'un tube droit rempli de lactose; la couche adsorbée est lavée avec un solvant jusqu'à recouvrement de toute la longueur du tube. La matière recouvrant la partie supérieure est dextrogyre, celle du bas est levogyre. On augmente le pouvoir rotatoire en répétant le processus, qui se limite manifestement aux composés racémiques pouvant être adsorbés sur un adsorbant optiquement actif et dont les composants ont des coefficients d'adsorption différents.

Racémisation des composés de co-ordination optiquement actifs. Application de l'équation d'Arrhénius; BUSHRA E. et JOHNSON C. H. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1937-1945). — Comparaison des propriétés racémisantes dans différentes conditions de 0 à 50° C des ions complexes optiquement actifs de Cr et Co $[M(C_2O_4)_3]'''$, $[M\,en\,(C_2O_4)_2]'$ et $[M\,en\,(C_2O_4)]'$. La vitesse d'inversion du chromi-oxalate est environ 20 fois plus grande que celle du cobaltioxalate à 18°, les énergies d'activation étant approximativement 15,8 et 26,0 kg. cal. et les facteurs PZ, 10^8 et $10^{14.5}$ respectivement. Il y a proportionnalité directe entre E et log PZ dans de nombreuses circonstances. Une résolution de $[Cr\,en\,(C_2O_4)_2]'$ en ses isomères optiques a été réalisée avec la brucine.

Etude magnétooptique de la neutralisation; GALLAIS F. et VOIGT D. (*C. R.*, 1939, **209**, 872-874). — On a suivi par des mesures d'effet Faraday et en appliquant la méthode des variations continues, les réactions de neutralisation de la soude par différents acides. Les figures montrent les écarts auxquels donnent lieu, dans les mêmes conditions expérimentales et pour les radiations verte et indigo du Hg, la formation d'une molécule d'eau. Ces écarts augmentent avec la force de l'acide et avec sa concentration. Mais NO_3H et l'acide thiocyanique donnent uue diminution d'effet Faraday aussi forte que ClH; cette anomalie s'explique pour NO_3H par la présence d'une forme de transition électronique ne comportant pas l'ion $(NO_3)^-$, et pour l'acide thiocyanique par l'existence probable d'acide isothiocyanique dans la solution aqueuse.

Application à des molécules intéressantes de l'analyse nouvelle des spectres moléculaires. Relation simple entre les fréquences d'une même molécule à l'état gazeux et à l'état liquide; DESLANDRES H. (*C. R.*, 1939, **209**, 865-869). — Les particularités signalées dans une Note précédente au sujet des molécules de PD_3 gaz et PD_3 liquide ont été recherchées sur

d'autres molécules, SiH_4,S_2,NH_3,ClH et ClD,C_2H_2 et C_2D_2. Les tableaux d'analyse permettent de retrouver pour chacune de ces molécules la même relation simple entre les fréquences du gaz et du liquide, relation qui concerne non seulement les fréquences principales mais plusieurs fréquences de la même molécule. L'analyse révèle en outre des polymères plus nombreux dans le liquide.

Etude de la structure complexe des bandes harmoniques O-H des alcools substitués et de l'effet de la température sur les intensités relatives des composants de multiplet ; Zumwalt L. R. et Badger R. M. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 305-311), — Etude de la structure complexe des bandes du 3e harmonique des éthylène chloro et bromohydrines. du méthylcellosolve, des triméthylène chloro et bromohydrines, du propylène chlorhydrine et du glycérinedichlorhydrine *sym.* On a étudié toutes ces substances à l'état de vapeur. Dans tous les cas, sauf pour les dérivés du triméthylène, la substitution d'un halogène ou d'un groupe méthoxy sur un alcool, donne lieu à une ou plusieurs nouvelles bandes O-H. On a fait des études photométriques de l'effet de la température sur les intensités relatives des composants des bandes O-H dans l'*o*-chlorophénol, l'alcool propylique et l'éthylènechlorhydrine. On trouve qu'à l'état de vapeur à 180°, l'énergie et l'énergie libre de la forme *trans* de l'*o*-chlorophénol dépassent celles de la forme *cis* de respectivement $3,9 \pm 0,7$ et $2,8 \pm 0,5$ kg. cal.

Sur le spectre d'absorption ultraviolet des huiles minérales de synthèse; Wellinger E. et Thomas B. (*C. R.*, 1939, **209**, 882-884). — On a comparé au point de vue de l'absorption 3 échantillons d'une même huile de Pennsylvanie, l'un peu raffiné, le second raffiné par SO_4H_2 à 98 0/0, le troisième surraffiné par l'oléum. Le traitement a pour effet de diminuer considérablement l'absorption et de faire disparaître les bandes, ce qui s'explique par l'élimination des noyaux aromatiques. Deux huiles de synthèse examinées se sont placées tout près de l'échantillon peu raffiné, d'où l'on déduit la présence d'une quantité assez notable de noyaux aromatiques dans ces huiles. Enfin une huile distillée sans le vide cathodique a montré une absorption croissante avec la T de distillation et la densité, des noyaux fortement condensés, au moins naphtalèniques, se concentrant dans le résidu.

Variation du spectre d'absorption ultraviolet de l'acroléine avec le temps ; Buswell A. M., Dunlop E. C., Rodebush W. H. et Swartz J. B. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 325-328). — Etude de la variation du spectre d'absorption de solutions aqueuses et alcooliques d'acroléine entre 2400 et 3600 Å à différentes époques après la mise en solution. On a déterminé l'effet de l'hydroquinone et de l'acide tannique sur le spectre. L'absorption due au carbonyle de l'acroléine varie avec le temps et cette variation est ralentie par la présence d'un antioxydant. On constate l'apparition d'une bande à 2670 Å, due probablement au carbonyle du polymère, puisque le produit décrit par Gilbert et Donleavy (*Ibid.*, 1938, **60**, 1911) présente la même bande d'absorption. On compare le spectre obtenu avec celui de C_2H_5CHO dans l'eau et dans des solutions à 50 0/0 d'alcool, pour l'acétal dans OH_2, le paraldéhyde dans l'alcool à 50 0/0 et l'aldol dans l'alcool à 50 0/0.

L'absorption spectrale de l'iode dans ses solvants principaux ; Cennamo F. (*Nuovo Cimento*, 1939, **16**, 355-359). — L'auteur a étudié le spectre d'absorption de I_2, dissout dans divers solvants organiques, entre 8900 et 2100 Å. Il résulte de ces mesures que le spectre obtenu avec des solvants ayant un moment électrique nul (C_6H_6,CO_2,Cl_4C) est semblable à celui donné par les vapeurs de I_2 : maxima d'absorption à 14100, 19400 et 33700 cm^{-1}. Avec les solvants dont le moment électrique est différent de zéro ($CHCl_3$,CH_3OH, CH_3COCH_3), la structure du spectre varie d'un solvant à l'autre, les bandes indiquées sont déplacées et une nouvelle bande apparaît à 27750 cm^{-1}.

Sur les spectres de fluorescence et d'absorption de l'anthracène et du phénantrène en solution ; Sambarsky S. et Wolfsohn G. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 427-432). — Des mesures de spectrophotométrie photographique sur le phénanthrène et l'anthracène dans différents solvants ont conduit aux conclusions suivantes : 1° les bandes de vibration sont espacées dans tous les solvants de la même quantité (1380 cm^{-1}), voisine de la fréquence Raman de la vibration symétrique ; 2° l'anthracène présente un autre écartement de 225 cm^{-1} ; 3° l'état électronique excité du phénanthrène est double (écartement 630 cm^{-1}) ; 4° les bandes (0,0) ne coïncident pas en absorption et en émission, — la fréquence est plus grande dans le premier cas. L'écartement des bandes vibratoires varie avec le solvant.

Interprétation de l'absorption visible du brome; Bayliss N. S. et Rees A. L. G. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 854-855). On discute les différents schémas proposés pour l'absorption spectrale de Br en solution.

Une théorie de la couleur des teintures ; Pauleng L. (*Proc. Nat. Acad. Sci. Washington*, 1939, **25**, 11, 577-582). — La coloration dépend de résonnances des charges électriques des atomes de la molécule du colorant. L'auteur présente une théorie basée sur ce principe, et qui permet d'après la structure chimique et électronique des molécules de colorants de prévoir la longueur d'onde et l'intensité des bandes d'absorption. Cette théorie est appliquée à divers colorants : benzamine, violet de Döbner, colorants nitrosés, nitrés et azoïques.

Bandes du soufre et tentative d'obtention des bandes SH ; Glockler G. et Horwitz W. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 857). — Essai pratiquement infructueux en vue d'observer le spectre de SH.

Preuve spectroscopique de l'existence des liaisons hydrogène : Composés SH, NH et NH_2; Gordy W. et Stanford S. C. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 497-505). — Etude par spectrographie dans l'infrarouge entre 2.5 et 3,2 μ de l'association des mercaptans avec certains solvants donneurs d'électron : on donne les courbes de transmission dans cette région du thiophénol, du benzyl-mercaptan, du butyl-*n*-mercaptan, de l'acide thioacétique et des mélanges volume à volume du thiophénol avec l'éther isopropylique, avec l'éthyl-*o*-toluidine, avec l'aniline, avec la pyridine, avec l'α-picoline et la dibenzylamine. Dans le mélange avec l'éthyl-*o*-toluidine, la bande SH du thiophénol n'est pas visiblement déplacée ; pour les mélanges avec l'éther isopropylique et avec l'aniline, on constate une légère modification de la bande, tandis que pour les mélanges avec la pyridine, l'α-picoline et la dibenzylamine, la bande est déplacée d'environ 0,18 μ vers les grandes λ; elle est en même temps élargie et plus intense. Les auteurs attribuent ces effets à une liaison H entre ces solvants et le thiophénol (avec l'H du SH). On a constaté des effets similaires, mais moins prononcés avec le butyl-*n*-mercaptan. le benzyl-mercaptan et l'acide thioacétique. Dans une solution 0,1 *m* de thiophénol dans C_6H_6, on observe l'apparition d'une bande SH à la même place que dans le liquide pur ; le

fait que la bande SH n'est pas repoussée vers les courtes α par dilution dans un solvant inerte est une preuve que le thiophénol n'est pas polymérisé à l'état liquide. On a étudié également les spectres du pyrrol, de l'indol, de la diphénylamine, de l'éthyl-*o*-toluidine seule, de l'*o*- et de la *p*-toluidine, de l'α'naphtylamine, de l'*o*- et de la *m*-chloroaniline et de l'anthranilate de méthyle. Les amines étudiées qui ont des constantes de basicité de même ordre ou plus faibles que celles de l'aniline sont associées par des liaisons hydrogène sauf pour celles dans lesquelles l'empêchement stérique s'oppose ce genre d'association. On a étudié le spectre des mêmes amines en solution 0,1 *m* dans Cl_4C et on l'a comparé avec le spectre du liquide pur ou en solution concentrée quand il s'agit d'un solide; on a également étudié le spectre de ces composés dans un solvant oxygéné, l'éther *n*-butylique. Les corps suivants se polymérisent à l'état pur et donnent des complexes avec l'éther : le pyrrol, la diphénylamine, l'*o*- et la *p*-toluidine, l'α-naphtylamine et l'*o*- et la *m*-chloroaniline. L'indol ne se polymérise pas mais semble donner un complexe avec l'éther *n*-butylique. L'éthyl-*o*-toluidine ne se polymérise pas et ne donne pas de complexe (sans doute par empêchement stérique) ; on a observé le phénomène de « chelation » pour l'anthranilate de méthyle et l'*o*-nitroaniline, empêchant la polymérisation et la formation de complexes. L'α-naphtol est plus fortement associé que les composés NH et NH_2 de structure similaire.

Anaharmonicité des vibrations C–H et règle du produit ; Redlich O. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 856). — La comparaison des résultats relatifs à un assez grand nombre de carbures et de deutéro-carbures correspondants confirme que la règle du produit (Teller, *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 971) qui relie les fréquences de vibration de deux liaisons analogues doit subir une correction pour tenir compte de l'anharmonicité de la liaison C–H. La correction qui doit être appliquée au quotient des vibrations correspondantes d'un carbure et d'un deutéro-carbure est de 1,3 0/0 pour les carbures aliphatiques et de 1,1 0/0 pour les carbures aromatiques.

Spectres d'absorption infrarouges de AsH_3, AsD_3 et PD_3 ; Lee P. et Wu C. K. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 1366-1372). — Etude des spectres infrarouges de AsD_3, PD_3 et AsH_3 à l'état gazeux, en vue de la détermination de leur structure. Les valeurs de fréquences observées sont $\nu_1 = 1694$ cm⁻¹, $\nu_3 = 730$, $\nu_4 = 806$ pour PD_3 et $\nu_1 = 1534$, $\nu_3 = 660$ et $\nu_4 = 714$ pour AsD_3 ; ces valeurs concordent bien avec celles qui ont été calculées à l'aide des constantes de force déterminées par Howard dans l'hypothèse de forces de valence. La bande de 4,7 μ (ν_1) de AsH_3 a été résolue et on en a déduit la valeur de $7{,}43 \cdot 10^{-40}$ gr./cm² pour le moment d'inertie autour de l'axe perpendiculaire à l'axe de symétrie de la pyramide. La structure rotationnelle de cette bande est complexe à cause de la superposition de ν_2 et de l'interaction entre les niveaux rotationnels de ν_1 et ν_2.

L'absorption infra-rouge de l'acide fluorhydrique ; Buswell A. M., Maycock R. L. et Rodebush W. H. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 856-857). — Spectre d'absorption infra-rouge de FH gazeux et en solution dans Cl_4C. Les résultats de Imes sont confirmés (*Astrophys. J.*, 1919, **50**, 251). Il y a deux fortes bandes à 2,95 et 2,87 μ. Ceci confirme l'existence de FH sous une forme monomère. Il n'y a pas d'association en solution.

L'influence de la température et de la pression sur le spectre d'absorption infra-rouge de l'acide chlorhydrique gazeux et liquide jusqu'à l'état critique ; West W. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 795-801). — Etude de l'absorption infra-rouge au voisinage de 1,7 μ, de ClH liquide de — 100° C à 52° C (température critique) et de 82 atmosphères (pression critique) à 1 atmosphère. En phase gazeuse, les branches *P* et *R* du spectre restent centrées autour d'une origine fixe, mais les raies de rotation ne sont distinctes que lorsque la densité est inférieure à 0,1 g/cm³. En phase liquide, le spectre ne présente qu'un maximum d'absorption (au lieu des 2 dus aux branches *P* et *R* en phase gazeuse) qui se déplace vers les grandes longueurs d'onde de 48 (à 52° C) à 117 cm⁻¹ (à — 100° C). Ce maximum d'absorption est dissymétrique et tend à se résoudre en deux bandes au-dessus de 20° C ; l'une de ces bandes coïncide avec un des maxima d'absorption du gaz. On conclut de ceci que ClH liquide contient des molécules du type « gazeux » et des molécules du type « liquide » dont la vibration est perturbée par action intermoléculaire. La variation de la fréquence perturbée avec la température est partiellement d'accord avec l'hypothèse que cette perturbation vient d'une interaction électrostatique des molécules voisines, mais la variation de fréquence diffère d'une valeur constante de celle produite par les solvants inertes de même constante diélectrique que ClH. Au voisinage de la température critique, le gaz contient aussi des molécules du type « liquide ».

Une étude de l'acide azothydrique par l'infrarouge ; Davies M. M. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 1184-1192). — L'acide a été préparé par la méthode de Meyer (*Z. phys. Chem.*, 1935, **175**, 154); sous 10 ou 20 cm. de Hg; à l'état gazeux il est parfaitement stable ; il a été étudié dans cet état entre 2 et 21 μ à l'aide d'un appareil Helger sous 11 et 25 cm. d'épaisseur. On a pu identifier ainsi 5 fréquences fondamentales : 3336, 2139,6, 1271, 1150, et 540 cm⁻¹. Les bandes 3336 et 2140 cm⁻¹ ont été examinées avec une grande dispersion à l'aide d'un appareil à réseau : les résultats indiquent une structure où le groupe N_3 est linéaire et les liaisons N–N sont approximativement des liaisons doubles normales.

Le spectre d'absorption infra-rouge du cyanogène gazeux ; Bailey C. R. et Carson S. C. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 859-862). — Nouvelle étude du spectre infra-rouge de C_2N_2 entre 3 et 17 μ. Les résultats confirment la structure linéaire N≡C–C≡N, avec les fréquences fondamentales : $\omega_1 = 848$, $\omega_2 = 2330$, $\omega_3 = 2150$, $\omega_4 = 240$ et $\omega_5 = 506$ cm⁻¹.

Distribution entre deux configurations des ions europium dans les solutions homogènes ; Freed S. Weissman S. I., Fortess F. E. et Jacobson H. F. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 824-828). — La nature du milieu environnant les ions Eu influe considérablement sur la structure de leur spectre d'absorption. L'addition de NO_3K à une solution de Cl_3Eu fait apparaître les raies de $(NO_3)_3Eu$. Dans les solutions hydroalcooliques, le spectre d'absorption de $(NO_3)_3Eu$ passe progressivement d'un triplet (eau pure) à un doublet (alcool pur) alors que celui de Cl_3Eu n'est modifié qu'en intensité.

Contribution à l'étude des spectres d'absorption d'acétylacétonates de néodyme et de samarium dissous dans divers solvants ; Radoïtchitch M. (*Ann. Chimie*, 1940, **13**, 5-87). — Les acétylacétonates ont été préparés par précipitation de solutions de nitrates doubles d'Am et de terre rare par l'acétylacétone. On a étudié leur absorption dans le spectre visible et dans le proche infra-rouge jusqu'à 12000 Å et on a comparé les spectres obtenus en utilisaut un grand

nombre de solvants organiques purs et en prenant comme référence la solution benzénique. Dans des conditions identiques de concentration, d'épaisseur et de température, le nombre, la largeur, la netteté et la position des bandes varient suivant le solvant employé. La constitution chimique de ce solvant ne semble pas avoir d'influence bien définie et l'introduction dans les carbures d'un groupe chimique déterminé ne produit pas de modification systématique. Les variations des spectres d'absorption ne présentent pas davantage de relations simples avec l'indice de réfraction, la constante diélectrique, ou le moment électrique du solvant. L'hypothèse de la formation d'associations moléculaires ou de solvates ne doit pas être exclue, mais aucune conclusion précise n'a pu être tirée quant à l'interprétation de ces phénomènes.

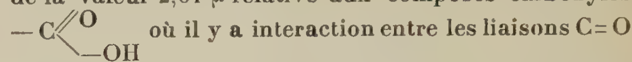
Le spectre d'absorption infrarouge du pentane normal; STINCHCOMB G. A. (*J. Chem. Physics*, 1937, **7**, 853). — Entre 1,0 et 16 μ, le pentane normal présente des bandes d'absorption à 6,8 et 7,2 μ (bandes à structure double), à 7,9 μ (doublet) et entre 8,0 et 8,5 μ (bandes mal définies). On trouve $4{,}5.10^{-38}$ et $2{,}6.10^{-39}$ g.cm² pour les deux moments d'inertie maximum et minimum; ceci est en accord avec la structure généralement admise.

La structure de l'éthylène; THOMPSON H. W. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 697-701). — On a analysé la structure rotationnelle de deux bandes d'absorption de l'éthylène dans l'infra-rouge photographique situées vers 9875 et 9714 Å. Les moments d'inertie qu'on en a déduit concordent très bien avec les valeurs calculées par Badger. En adoptant la valeur 1,085 A pour la distance C-H, on trouve 1.331 A pour C-C, et 118° pour l'angle $\widehat{HCH}$.

Les spectres de vibration des 1,2-dihalogénoéthane et la question de la rotation interne; WU T. Y. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 965-970). — En se basant sur des considérations de symétrie du modèle à 8 atomes XCH_2-CH_2Y, l'auteur montre qu'on explique toutes les fréquences de vibration observées pour ces molécules aussi bien en infra-rouge qu'en Raman, à condition de supposer qu'il existe à la fois les deux formes *cis* et *trans*. Cette conclusion est contraire à celle tirée de la variation du moment électrique avec la température et de la diffraction électronique (absence de composé *cis* instable). On admet, pour concilier ces résultats, que la présence de dérivé *cis* est due à une activation par le rayonnement incident. On donne les fréquences fondamentales adoptées pour les dihalogénures avec X ou Y = Cl, Br ou I.

Spectres de vibration et structure moléculaire. VIII. Les spectres d'absorption des vapeurs de phénol et d'aniline légers et lourds; WILLIAMS V., HOFSTADTER R. et HERMAN R. C. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 802-805). — Spectres infra-rouges de C_6H_5OH, C_6H_5OD, $C_6H_5NH_2$ et $C_6H_5ND_2$ en phase vapeur, entre 1 et 13 μ. De la comparaison avec les spectres de C_6H_5OH et $C_6H_5NH_2$ solides et liquides, on conclut que les différences observées dans les spectres sont dues à la disparition des liaisons hydrogènes dans la transformation solide-liquide-vapeur avec formation de molécules « gazeuses » déjà en phase condensée. Les différences sont plus nettes avec le phénol qu'avec l'aniline. On attribue à une vibration δ la fréquence 913 cm⁻¹ de C_6H_5OD et la fréquence 1177 cm⁻¹ de C_6H_5OH.

Etude dans l'infra-rouge de l'hydrate de chloral et des composés analogues; DAVIES M. M. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 333-344). — Les mesures d'absorption dans l'infra-rouge sur $Cl_3C.CH.(OH)_2$ en solution dans Cl_4C et S_2C ont montré une forte interaction entre le radical OH et le groupement Cl_3C : la fréquence de la vibration OH est à 2,82 μ, au voisinage de la valeur 2,84 μ relative aux composés carboxylés



où il y a interaction entre les liaisons C=O et O-H. Ce résultat est expliqué par une structure particulière de $Cl_3C.CH(OH)_2$: chaque OH est situé dans le plan Cl \ C — C, les H étant attirés vers les Cl. On voit que dans le cas des alcools simples en solution diluée la bande OH est vers 2,760 μ. On discute en détail la relation qui existe entre l'écart des fréquences et l'écart des énergies des liaisons OH correspondant aux bandes 2,82 μ et 2,76 μ; on montre quelles incorrections on fait en supposant l'identité des facteurs d'anharmonicité. On montre aussi que les variations d'énergie ainsi calculées seraient principalement d'origine électrostatique.

Le spectre d'absorption de la pentaérythrite et de la dicétopipérazine dans le proche infra-rouge et en lumière polarisée; ELLIS J. W. et BATH J. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 862-868). — Absorption infra-rouge des cristaux de $C(CH_2OH)_4$ et de $(CH_2NHCO)_2$ en lumière polarisée, dans la région 1 à 2,2 μ. Le pléochroïsme très marqué est utilisé à l'identification des bandes d'absorption dues aux vibrations CH_2. Dans le cas de la pentaérythrite, les bandes 1,51 et 1,58 μ sont attribuées à des vibrations OH perturbées; les bandes 1,27 et 2,11 μ à des vibrations OH non perturbées; les bandes suivantes à des vibrations des groupes CH_2 : 1,703 ($2\nu_\pi$), 1,735 ($2\nu_\sigma$), 1,763 ($4\delta_\sigma$), 2,313 ($3\delta_\pi$) et 2,285 ($\nu_\pi + \delta_\pi$); les bandes 1,19. 1,38, 2,372, 2,397, 2,467 et 2,490 à des combinaisons. Dans le cas de la dicétopipérazine, les bandes 1,703, 1,745 et 1,754 μ reçoivent une attribution analogue. L'absence de bandes NH au voisinage de 1,50 μ est en faveur de l'hypothèse d'une résonance électronique de la dicétopipérazine.

Contributions expérimentales à la structure des ions XO_3^-. a) Spectres Raman des chlorates et bromates des cathions bivalents; ROLLA M. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1939, **69**, 779-790). — Détermination des spectres Raman des chlorates de Ca, Sr, Zn, Cd et des bromates de Mg et de Zn en solution aqueuse ainsi qu'en solution dans des solvants organiques. La discussion théorique des résultats obtenus apporte un appui à l'hypothèse de la structure pyramidale des ions ClO_3^- et BrO_3^- dans les solutions aqueuses et non-aqueuses des chlorates et des bromates des métaux bivalents.

Recherches sur les complexes de Werner, Spectres Raman de complexes tétracoordinés et hexacoordinés. II. Ammines, discussion générale; MATHIEU J. P. (*J. Chim. Phys.*, 1939, **36**, 308-325). — 1° Nouveaux résultats relatifs aux spectres Raman de dérivés amminés de Pt et de Rh : chlorure de Pt II tétrammine $Cl_2[Pt(NH_3)_4] + OH_2$; chlorure de Pt II tétrapyridine $Cl_2[Pt(C_5H_5N)_4] + 3\,OH_2$; chlorure de Pt II diéthylènediamine $Cl_2[Pt(C_2H_8N_2)_2]$; chlorure de Pt IV triéthylènediamine $Cl_4[Pt(C_2H_8N_2)_3] + 3\,OH_2$; chlorure de Rh III hexammine $Cl_3[Rh(NH_3)_6]$; chlorure de Rh III triéthylènediamine $Cl_3[Rh(C_2H_8N_2)_3] + 2{,}5\,OH_2$. 2° Discussion générale de l'état de polarisation des vibrations normales des modèles moléculaires $[M(XY)_4]$, $[M(XY)_6]$, $[M(XY_2)_4]$ à structure carrée ou octaédrique. On a établi les modifications apportées par la composition et par la structure des groupes coordinés au nombre et au caractère des raies Raman trouvées pour les modèles simplifiés. Les résultats s'accordent avec

l'hypothèse d'une disposition des groupes coordinés en carré ou en octaèdre autour de l'atome central. Les coordinences principales ou secondaires ont même rôle dans la production des raies Raman. Les fréquences peuvent être divisées en fréquences du complexe et fréquences des groupes coordinés, celles-ci, voisines de celles que possèdent ces groupes à l'état libre, pouvant d'ailleurs disparaître et étant altérées dans leur grandeur et leur nombre par le fait de leur coordination. Les analogies relevées entre les spectres des complexes de composition et de structure analogues avec métal central ayant même valeur de coordinence permettent d'étudier les variations des forces de rappel qui unissent les groupes coordinés à l'atome central, en fonction du numéro atomique et de la coordinence de cet atome.

Sur le spectre Raman de quelques métatungstates à l'état cristallin et en solution aqueuse; Theodoresco M. (*C. R.*. 1940, **210**, 297-399). — Les spectres Raman des métatungstates de sodium $4\,WO_3$, ONa_2, $10\,OH_2$ (cristallin et en solution) et de baryum $4\,WO_3$, OBa, $n\ OH_2$ (cristallin) sont caractéristiques et et différents de ceux des tungstates neutres. Le rôle de l'eau dans la configuration moléculaire y est évident, quoique moins net que dans le cas déjà étudié des molybdates neutres de Na et K.

Le spectre Raman de substances gazeuses. I. Appareil et spectre de la méthylamine; Kirby-Smith J. S. et Bonner L. G. (*J. Chem.*, *Physics*, 1939, **7**, 880-883). — On décrit un appareil, comportant 16 brûleurs de 55 cm. de longueur utile, donnant en 3 à 6 h. de bons spectres Raman de gaz sous des pressions de 2 à 3 atm. Le spectre de la méthylamine gazeuse montre 2 raies : 781 (1), 1044 (7), 1460 (3), 2820 (8), 2883 (3), 2900 (4), 2960 (10), 3360 (10) et 3470 (2). On observe 4 vibrations de valence C–H dans la région 2900 (au lieu de 2) ce qu'on explique par une double interaction de résonnance entre composantes parallèles et perpendiculaires des harmoniques de 1460 et 1426 (infra-rouge). La raie 1044 doit être attribuée à une vibration de valence de la liaison C–N.

Spectres Raman de la guanidine et de l'urée substituées au deutérium; Otvos J. W. et Edsall J. T. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 632). — Les résultats obtenus sont comparés avec ceux de la guanidine et de l'urée ordinaires, une analyse détaillée sera publiée ultérieurement cependant on peut déjà noter le parallélisme général des résultats sur $Co(NH_2)_2$ et $Co(NO_2)_2$, avec ceux de Engler (*Z. physik. Chem.* (B), 1936, **32**, 471) sur $Co(CH_3)_2$ et $Co(CD_3)_2$.

La fusion considérée comme une transition ordre-désordre; Wannier G. H. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 810-817). — On traite la fusion de la même manière que la formation des superstructures dans les alliages, en calculant, pour le cas simple d'une structure cristalline atomique du type diamant, l'énergie de liaison par atome (énergie réticulaire) en fonction de la température, Le calcul est fait dans les deux hypothèses de l'existence d'un ordre à grande distance (cristal) et de la non existence d'un tel ordre (liquide), par des méthodes calquées sur celles de Bethe pour les alliages. On passe d'un cas à l'autre lorsque les énergies libres des deux phases sont égales. Les ordres de grandeur de la température et de la chaleur de fusion calculées sont correctes. On démontre ainsi qu'il existe, pour les cristaux, une véritable température de fusion, due à la disparition brusque de l'ordre à grande distance, alors qu'il n'en existe pas dans le cas de la la « fusion » des solides amorphes, où cet ordre est absent.

Chaleur spécifique et problème du double minium dans le cas de NH_3; Haupt R. F. et Teller F. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 925-927). — On calcule, à partir des données spectroscopiques, les chaleurs spécifiques de NH_3 entre 0 et 150° C. L'existence de deux positions d'équilibre de N par rapport aux H entraîne une séparation des niveaux énergétiques dont il est tenu compte, ainsi que de la déformation des molécules par force centrifuge et par interaction des énergies de rotation et de vibration. Les résultats sont en très bon accord avec les meilleures mesures.

Chaleur électronique spécifique du graphite; Krishnan K. S. (*Nature*, 1940, **145**, 388). — En se basant sur le grand nombre d'électrons libres présents dans le graphite, un par atome de C., et sur la très basse température de production du gaz électronique, trouvée par la méthode magnétique, on déduit que la chaleur électronique spécifique dans le graphite serait beaucoup plus élevée que dans la plupart des métaux. Les résultats expérimentaux confirment cette conclusion.

Capacité thermique du fer pur; Awbery J. H. et Griffiths F. (*Proc. Roy. Soc. A.*, 1940, **174**, 1-15). — Les variations d'énergies liées au point de Curie du fer influencent la courbe de chaleur spécifique dans un domaine étendu. De 50° C. jusqu'au point de Curie (755° C.) la chaleur spécifique croît régulièrement, avec une variation relative de 2 0/0, sur une bande de température centrée sur 200° C. Au-dessus du point magnétique la chaleur spécifique tombe rapidement mais l'effet thermique de la transformation magnétique est encore visible lorsque se produit la transformation α-γ. Le fer qui était centré devient un réseau à faces centrées. La transformation est au moins partiellement un véritable changement de phase comportant une chaleur latente du fait que de l'énergie peut être apportée pendant un temps appréciable sans élévation de température ; sa valeur est 3,9 cal./g. On trouve de plus que la transformation est double; la pointe principale est située à 903° C. mais lorsque la chaleur spécifique atteint 0,37 cal./5. il y a une autre pointe bien définie à 908° C. avant d'arriver à la valeur de la variété à faces centrées, habituellement connue comme fer γ. La chaleur spécifique de ce dernier est 0,14 cal./g. environ.

Capacités calorifiques, chaleurs de transformation et de fusion, entropies du dichlorure d'éthylène et du dibromure d'éthylène; Pitzer K. S. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 331-335). — Etude du comportement thermique de $C_2H_4Br_2$ et $C_2H_4Cl_2$ de 15° K à la température ordinaire ; on donne à des températures rapprochées entre ces limites les valeurs des capacités calorifiques de ces deux substances. Les P.F. et chaleurs de fusion déterminés sont (0°C = 273, 10 °K) pour $C_2H_4Cl_2$: F. 237,2 $\pm$ 0,1° K, 2112,0 $\pm$ 2 cal./mol., pour $C_2H_4Br_2$: F. 283,0 $\pm$ 0,2° K, 2615,8 $\pm$ 5,0 cal./mol. La température et chaleur de transformation de $C_2H_4Br_2$ sont respectivement 219,54 $\pm$ 0,10° K et 463,8 $\pm$ 2,0 cal./mol. Les entropies calculées sont à 298,1° K : $C_2H_4Cl_2$ (liq.) 49,84 $\pm$ 0,15 cal./deg./mol. ; $C_2H_4Br_2$ (liq.) 43,37 $\pm$ 0,20 cal./deg./mol. $C_2H_4Cl_2$ ne présente pas une transformation nette, mais la courbe de capacité calorifique forme un angle très aigu vers 177° K qui peut correspondre partiellement à la transformation de $C_2H_4Br_2$. On propose une explication pour les transformations.

Données thermiques. XI. Les capacités calorifiques et les entropies du carbonate de guanidine, du chlorhydrate de l'acide glutamique, du dichlorhydrate d'ornithine, de l'acide d-lactique

et de l'acide l-lactique; HUFFMAN H. M., ELLIS E. L. et BORSOOK H. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 297-299). — On donne les capacités calorifiques entre 90 et 298,1° K de ces 5 composés organiques. Les valeurs calculées pour l'entropie sont les suivantes :

	S_{90}	$\Delta S_{90-298,1}$	$S_{298,1}$
Carbonate de guanidine	22,31	48,28	70,59
Chlorhydrate d'ac. glutamique.	18,39	40,94	59,23
Dichlorydrate d'ornithine......	21,31	48,94	70,25
Acide *d* (*l* +) lactique	10,43	23,87	34,30
Acide *l* (*d* —) lactique	10,26	23,75	34,00

On a également déterminé la chaleur de fusion de l'acide *d* (*l* +) lactique et on l'a trouvée égale à 4030 cal./mol.

Les chaleurs spécifiques de quelques acides aromatiques solides et de leurs sels d'ammonium et la chaleur atomique de l'azote; SATOH S. et SOGABE T. (*Sc. Pap. Tokyo*, 1939, **36**, 449-457). — Etude des chaleurs spécifiques moyennes des acides benzoïque, cinnamique, ortho-phtalique et iso-phtalique et de leurs sels d'ammonium. On déduit la chaleur atomique de N des différences entre les chaleurs moléculaires des sels d'ammonium et de leurs acides respectifs. Les meilleurs résultats proviennent de la comparaison des chaleurs moléculaires des acides et des sels neutres d'ammonium. Dans ce cas, ils correspondent à la valeur trouvée dans l'étude des divers nitrures.

La viscosité et le diamètre moléculaire de l'azométhane; HENKIN H. et TAYLOR H. A. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 829-830). — Mesure de la viscosité de l'azométhane : $\eta = 0{,}754\ 10^{-4}$ poise à 23° C. En supposant une constante de Sutherland de 362 (valeur trouvée pour le β-butylène) on calcule le diamètre moléculaire de l'azométhane (4,54 Å).

Application des mesures de tension superficielle à la détermination des combinaisons moléculaires du nitrate de zinc et de certains nitrates alcalins; CHAUVENET R. (*C. R.*, 1940, **210**, 50-52). — Les mesures de tension superficielle ont été faites sur des solutions $2n$ par la méthode stalagmométrique à l'aide de l'appareil de Traube. On a calculé les écarts entre les tensions théoriques et les tensions expérimentales et construit sur ces données des graphiques qui présentent les points anguleux suivants ; pour le système $(NO_3)_2Zn$-NO_3Li, trois points correspondant aux compositions moléculaires 9-7, 1-1 et 3-5 ; pour le système $(NO_3)_2Zn$-NO_3Na, quatre points correspondant aux compositions moléculaires 2-1, 1-1, 1-2, et 1-3; pour le système $(NO_3)_2Zn$-NO_3Cs, trois points correspondant aux compositions moléculaires 5-3, 1-1 et 7-9. Ces résultats sont en accord avec ceux que fournit l'étude des chaleurs de mélange, des densités et des indices de réfraction.

CONSTANTES PHYSIQUES DES CORPS

Propriétés thermodynamiques des substances. III. Les volumes de vapeur en fonction de la température réduite seule; FALES H. A. et SHAPIRO C. S. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 393-405). — On trouve que le volume de vapeur réduit de substances chimiques différentes (He, H_2, Ne, Kr, O_2, CO, N_2, C_2H_4, C_2H_6, ClH, N_2O_2, C_2H_2, $(CH_3)_2O$, CO_2, CCl_4, C_6H_6, iso-C_5H_{12}, C_5H_{12} *n*, NH_3, C_6H_5F, HCO_2CH_3, $(C_2H_5)_2O$, C_6O_{14} *n* OH_2, CH_3CO_2H, $C_2H_5CO_2C_2H_5$, SO_3, HCH_2OH, CH_3CH_2OH, N_2O_4) est une fonction exponentielle de la température réduite seule. La forme de cette fonction est identique pour la tension de vapeur et le volume :

$$\text{Log } V_g/V_{cr} = k''\,(1 - \tau^2)^{m''}/\tau^{n''} = x \qquad V_g = V_{cr}e^x$$

(V_g : volume de la vapeur ; V^{cr} ; volume critique ; τ ; température réduite). Cette équation est précise dans les limites des erreurs d'expérience et en accord avec les équations de volume de vapeur proposées par d'autres chercheurs. Les paramètres k'', m', n'' de cette équation ont les mêmes caractéristiques que les constantes des équations de tension de vapeur et de rapport de volume ; ils varient seulement légèrement avec les propriétés chimiques des substances ; la constante k'' augmente dans le même ordre que le coefficient critique et les valeurs des ordonnées log V_g/V_{cr}, mais il n'y a pas de relation mathématique simple entre K_{cr} et k''. Les 3 propriétés, tension de vapeur, volume de vapeur et rapport de volumes présentent de frappantes similitudes le long de la ligne de saturation, puisque non seulement les expressions mathématique de ces fonctions sont identiques, mais les paramètres respectifs sont du même ordre de grandeur ; de plus, la forme géometrique des courbes log P_{cr}/P_s, log V_g/V_{cr}, log V_g/V_{liq} est identique pour chaque substance étudiée ici ; finalement pour chacune de ces propriétés l'ordre successif des liquides dans le système de coordonnées est le même, à quelques rares exceptions près. Les constantes k'' et n'' pour le volume de vapeur sont presque égales aux constantes respectives pour la pression et les constantes m'' presque moitié des autres. Cependant, dans aucun cas, les rapports k'/k'', n'/n'', m'/m'' ne prennent les valeurs entières 1 ou 2 ; leur valeur moyenne respective pour les 30 corps étudiés sont 1,08, 0,98 et 2,09.

La courbe de tension de vapeur de l'hélium liquide au-dessous du point λ; BLEANEY B. et SIMON F. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 1207-1214). — Calcul théorique de la courbe de tension de vapeur de l'hélium au-dessous du point λ(2°,68 K). Entre ce point et 1°,6 K, elle est en bon accord avec les valeurs de Schmidt et Keesom (1937), mais au-dessous de 1°,6 elle tend vers des pressions plus faibles. La constante i de $S_0 = C_p + Ri$ est égale à la valeur idéale à 0,01 près.

Tension de vapeur, chaleurs de vaporisation et points de fusion des ammoniacs à ^{14}N et ^{15}N; THODE A. G. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 581-583). — On a déterminé la différence de tensions de vapeur entre l'ammoniac à 70,6 0/0 de $^{15}NH_3$ et l'ammoniac ordinaire, liquides entre 197,7 et 239,5 °K au moyen d'un manomètre différentiel à l'huile. Les valeurs obtenues pour les tensions de vapeur peuvent être représentées par l'équation suivante :

$$\text{Log}_{10}\,(P_1/P_2) = 0{,}9593/T - 0{,}00325$$

dans laquelle P_1 est la tension de vapeur de l'ammoniac ordinaire et P_2 celle de l'ammoniac à 70,6 0/0 de $^{15}NH_3$, A 195°K (point triple de l'ammoniac), la tension de vapeur de l'ammoniac ordinaire est 0,371 0/0 plus élevée que celle de l'échantillon d'ammoniac lourd étudié, alors qu'à 239,68° K (P. Eb. moyen des ammoniacs) la tension de vapeur est de 0,174 0/0 plus élevée. L'ammoniac lourd a une chaleur de vaporisation de 5,39 cal./mol. plus élevée que celle de NH_3 ordinaire. Les points triples diffèrent pour les 2 échantillons de 0,081°, celui de $^{15}NH_4$ étant le plus élevé.

Propriétés thermiques des halogénures, XII. Nouvelle méthode de mesure des tensions de vapeur, des points de fusion et des pressions de

vapeur saturante des halogénures de scandium, thorium et celtium ; FISCHER W., GEWEHR R. et WINGCHEN H. (*Z. anorg. Chem.*, 1939, **242**, 161-187). — Points de fusion et températures de sublimation des halogénures ci-dessus. — **XIII. Pressions de vapeur saturante des halogénures stanneux ;** (*Id.*, *Ibid.*, 188-192).

Les tensions de vapeurs de certains hydrocarbures non saturés ; LAMB A. B. et ROPER E. E. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 806-014). — Les auteurs ont déterminé les tensions de vapeur d'échantillons très purs d'éthène, de propène, de méthyl-2-propène, de butène-1, de butène-2 *cis*, de butène-2 *trans*, de pentadiène-1.4, et de méthyl-2-butène-2 liquides entre 10 et 1000 mm. par une méthode statique. On déduit, au moyen de la méthode des moindres carrés, des équations à 3 constantes des résultats des mesures de tensions de vapeurs en fonction de la température. On a également déterminé la tension de vapeur du propadiène cristallisé et liquide ainsi que la température et la pression du point triple. On déduit des équations précédentes les P. Eb. normaux et les pentes des courbes de tension de vapeur aux P. Eb. ainsi que les chaleurs de vaporisation de ces substances considérées comme des gaz parfaits. Les valeurs des tensions de vapeur, à une ou deux exceptions près sont en excellent accord avec les règles de Ramsay-Young et de Dühring. On donne une équation générale de $\left[\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\right]$ au P. Eb. en fonction de P. Eb.

Relation entre pression, volume et température pour l'éthylène dans la région critique; DACEY J., MC INTOSH R. et MAASS O. (*Canad. J. Research.*, 1939, **17 B**, 206-213). — On a déterminé les isothermes de pression du système au-dessus et audessous de la température de disparition du ménisque. On a observé des régions de pression constante sous volume variable dans toutes les isothermes. La pression du système hétérogène à 9°,5 C correspond, aux erreurs d'expérience près, à la température de la portion plate de l'isotherme homogène à la même température ; elle est indépendante du rapport masse-volume; en outre elle est identique à celle du système préalablement chauffé à volume constant à la température où la différence de densité s'annule, puis refroidi à la même température de 9°,5. L'isotherme de 9°,6 C. est la courbe d'équilibre correspondant à cette température. On y observe une hystérésis due au retard qui se produit quand on passe de la vapeur au liquide comprimé. Ces phénomènes sont interprétés en admettant une différence dans les états d'agrégation gazeux et liquide et en attribuant une structure au second de ces états. — ID. (*Ibid.* 1939, **17 B**, 241-250). — Les auteurs donnent neuf nouvelles isothermes de pression. Elles mettent mieux encore en évidence l'existence d'un système à deux phases au-dessus de la température de disparition du ménisque et l'existence d'une chaleur latente de vaporisation dans cette même région. Une intérprétation est donnée de l'hystérésis constatée pour la densité de la phase liquide quand la température varie à volume constant, ainsi qu'une description qualitative des phénomènes observés dans la région de transition entre le liquide et le gaz.

Recherches expérimentales sur la distillation ; MILLER O. (*Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1939, **48**, 447-548). — En se basant sur la détermination du gain d'énergie libre des différentes fractions, l'auteur établit un procédé de mesure du degré de séparation σ des mélanges liquides. Cette grandeur est reliée au temps d'écoulement O d'une certaine quantité de distillat par la formule $\sigma = \varepsilon\left(1 - \frac{1}{K^{te}\,\theta}\right)$ où ε est l'efficacité de l'appareil utilisé ; elle est indépendante du titre de la solution distillée, mais proportionnelle à la différence de température des points d'ébullition des liquides constituants ; elle augmente enfin lorsque la pression diminue. L'auteur étudie expérimentalement les quatre modes de redistillation : total, habituel, rationnel et en cascade, et fait la discussion mathématique de la formule de redistillation. Il précise la notion d'efficacité spécifique des appareils, différente de la notion de leur rendement, et étudie particulièrement l'efficacité du déphlegmateur Duflon-Crismer à chauffage extérieur.

PHYSIQUE CRISTALLINE

L'action inhibitrice de petites quantités de $(PO_3Na)_6$ sur la précipitation du CO_3Ca dans des solutions ammoniacales. I. Etude quantitative du processus d'inhibition ; et II. Mécanisme du processus, principalement de la formation des cristaux de CO_3Ca ; REITEMEIER R. F. et BUCHNER T. F. (*J. Phys. Chem.*, 1940, **44**, 535-551 et 552-574). — I. $(PO_3Na)_6$ vitreux possède la propriété, à de très faibles concentrations, de l'ordre de $10^{-6}\,m$, d'empêcher la précipitation de CO_3Ca à partir de solutions diluées de $(CO_3)_2CaH_2$ et de $HONH_4$. Cette propriété est spécifique des phosphates déshydratés ; le métaphosphate cristallisé, les orthophosphates et des sels inorganiques analogues aux phosphates ne la présentent pas ; seuls les pyrophosphates agissent comme le métaphosphate vitreux. Le seuil d'inhibition augmente avec les concentrations en $HONNH_4$ et surtout en $(CO_3)_2CaH_2$. La présence de sels d'ammonium ou Na agit de même, ce qui indique une activité indirecte sur les activités des ions en présence. — II. L'examen à l'ultramicroscope des solutions précédentes en présence de teneurs croissantes du $(PO_3Na)_6$ montre que CO_3Ca ne prend pas la forme colloïdale ; au microscope (nombreuses microphotographies) on constate que les cristaux typiques des rhomboïdes de calcite donnent des cristaux de plus en plus gros et de plus en plus distordus, mais toujours de calcite, comme l'indiquent les spectres de rayons X. La présence de sels neutres de Na (ClNa, par exemple) tend à donner de l'aragonite au lieu de calcite. L'analyse chimique indique une adsorption du phosphate, le rapport $\frac{Ca}{P}$ étant voisin de 300 pour l'adsorption maximum ; il est probable que cette adsorption se fait sur les faces cristallines de CO_3Ca et entrave la cristallisation.

Etude du fractionnement par cristallisation mixte à l'aide des radioéléments; GOLDSCHMIDT B. (*Ann. Chimie*, 1940, **13**, 88-174). — Soient deux sels syncristallisables possédant un ion commun et deux ions A et B substituables l'un à l'autre. Les conditions d'existence et de possibilité du cristal mixte se fondent sur la ressemblance de A et B, mais c'est leur différence d'individualité qui se manifeste dans le fractionnement qui accompagne la syncristallisation. Le coefficient de fractionnement de A par rapport à B est le quotient des rapports des concentrations des ions substituables A et B dans le cristal et dans la solution, quand la fraction de sel cristallisé est assez petite pour laisser pratiquement inchangée la composition de la solution. La détermination expérimentale de ce coefficient a été mise au point sur des solutions de chlorate de Ba-Ra. Les isotopes de Ra, AcX et ThX, fournissent la même valeur à 0,3 0/0 près. Pour un sel mixte déterminé, le coefficient varie avec : 1° la température à laquelle se fait la syncristallisation ; 2° la structure

de la phase cristalline formée, donc le degré d'hydratation du sel cristallisé ou l'espèce du composé polymorphe; 3° la composition de la solution où prend naissance la phase cristalline. La connaissance des solubilités des composants ne permet de prévoir ni l'ordre de grandeur ni le sens du fractionnement. Pour les divers éléments d'une même famille chimique, les coefficients de fractionnement se rapprochent d'autant plus de l'unité que les éléments substituables sont plus voisins. L'étude du système mixte triple des sulfates de Sr, Ba, Ra, conduit à proposer Sr au lieu de Ba comme entraîneur de Ra, à cause de sa séparation plus facile par précipitation fractionnée des sulfates.

La croissance des cristaux dans un courant de vapeur; Haward R. N. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 1401-1413). — Mesures de la vitesse de croissance dans un courant de vapeur de densité connue. Dans aucun cas les résultats ne peuvent s'expliquer à l'aide du coefficient de condensation; dans le cas de l'acide salicylique il y a un processus bimoléculaire dans une couche superficielle mobile. Les expériences sur l'iodure mercurique, l'anthracène, l'iode et l'iodure stanneux suggèrent l'existence de couches épaisses de molécules en désordre à la surface des cristaux en formation.

La réaction superficielle entre les ions ozonium et le mica; Bradley R. S. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 1361). — On sait que les sels, et notamment l'iodure d'ammonium, cristallisent régulièrement sur du mica fraîchement clivé. L'auteur a observé que des lames de mica plongées au préalable dans une solution tampon de p_H variant de 2,5 à 6 ne produisent plus une orientation aussi complète que le mica inattaqué : on obtient un enchevêtrement de tétraèdres et de cubes non orientés, la proportion des derniers augmentant avec le temps d'immersion dans la solution acide. On considère qu'il faut chercher une explication de ces résultats dans une attaque superficielle du mica par l'ion oxonium.

Sursaturation et formation d'anneaux de Liesegang. III; van Hook A. (*Koll. Z.*, 1939, **87**, 125-127). — La formule : $lnx = (A)\ n + B$, où n est le nombre d'anneaux; x, l'écart entre les anneaux, est une modification de celle de Jablynski ; selon l'auteur cette formule est en bon accord avec les observations expérimentales. Les formules de Christiansen et Wulf peuvent aussi être utilisées, mais elles ont une signification plus mathématique que physique.

Précipitation dans les gelées en formes de spirales; Liesegang R. E. (*Koll. Z.*, 1939, **87**, 57-59). — Lorsqu'on dépose une goutte de NO_3Ag à la surface d'une couche de gélatine contenant $Cr_2O_7K_2$ comme l'avait déjà fait Rothmund, le précipité prend parfois la forme de spirales superposées. Liesegang a précisé cette observation, qui avait échappé à Rothmund, et il pense que la cause de cette conformation est la même que celle des cercles concentriques; c'est dans le cas où l'enchaînement des germes est coupé que les formes en spirales se transforment en celles de cercles concentriques.

Sur la formation de précipités périodiques au sein d'autres précipités; Sen B. N. (*Atti Lincei*, 1939, **29**, 488-490). — Quand SO_4Cu réagit avec $Fe(CN)_6K_4$ en présence de SO_4Ca ou de SO_4Ba précipités, le ferrocyanure de cuivre qui précipite apparaît sous forme de stries périodiques. Avec SO_4Ca on n'a pas obtenu, sauf dans un cas ou deux, d'anneaux complets. Les anneaux sont les mieux formés pour des concentrations en SO_4Cu comprises entre 0,1272 m et 0,0141 m. Dans toutes les expériences, on emploie $Fe(CN)_6K_4$ 0,0621 m. Avec SO_4Ba, les anneaux obtenus sont mieux formés et les concentrations en SO_4Cu les plus favorables pour la formation de ces anneaux sont comprises entre 0,7876 m et 0,0112 m.

Sur la répulsion apparente de diffusions antagonistes de nitrate d'argent dans la gélatine pure et dans la gélatine bichromatée; Veil S. (*C. R.*, 1940, **210**, 434-435). — Deux gouttes d'une solution de NO_3Ag diffusant dans la gélatine pure manifestent une répulsion apparente accusée sur la ligne des centres par une lacune où le gel a conservé sa transparence. Dans la gélatine bichromatée les gouttes deviennent l'origine d'anneaux de Liesegang, la lacune entre tapis secondaires étant bordée de part et d'autre par une ligne frontière rouge plus ou moins fine. On a étudié systématiquement la distance mutuelle de ces lignes frontières en fonction de la distance des bords inférieurs des gouttes.

Arrangements dans les cristaux mixtes; Ketelaar J. A. A. (*Natuurwetenschap. Tijds*, 1939, **21**, 249-256). — On examine en particulier la disposition des ions et les échanges d'ions dans les cristaux mixtes $F_2Ca — F_3Y$ et $F_2Sr — F_3La$.

Mécanisme d'orientation dans les verres vitreux de bromure d'isobutyle et d'isoamyle; Baker W. O. et Smyth C. P. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 574-577). — On a calculé à partir des résultats expérimentaux de dispersion les temps de relaxation de deux molécules polaires non associées typiques. En appliquant la théorie de Stokes et celles sur la vitesse absolue de réaction on montre que la constante de frottement interne dans la formule usuelle de relaxation de Debye doit être calculée à partir des termes d'un mécanisme comportant des énergies d'activation plus élevées que celles obtenues en courant visqueux ordinaire, et on ne doit pas considérer la viscosité macroscopique. On trouve que de légères altérations dans la structure de ces molécules changent les orientations relatives et par suite les énergies d'interaction. Le mouvement de rotation dans un courant visqueux de degré moindre mais de même espèce que celui de relaxation est indiqué par le parallélisme entre les énergies respectives des 2 corps considérés. Des généralisations possibles ont été envisagées pour les phénomènes de relaxation et de courant dans les cristaux liquides, dans lesquels la coexistence de phases dérivées d'un composant simple dans un certain domaine de température rend la structure considérablement plus simple que dans le cas habituel des solutions.

Les modes normaux de vibration d'un réseau cubique centré; Fine P. C. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 355-389). — Calcul numérique de la distribution de fréquence pour un cristal cubique centré de tungstène ayant des constantes de force atomique déduites des propriétés élastiques macroscopiques du cristal, qui satisfont à la condition d'isotropie. La considération de l'énergie potentielle du réseau, fonction quadratique des déplacements des atomes de leurs positions d'équilibre et de celle de l'énergie cinétique conduit à une équation que l'on résoud en admettant, pour la détermination des constantes atomiques, que les interactions entre un atome donné et ses quatorze voisins les plus proches seront seules prises en considération. Les évaluations numériques donnent le nombre des modes de vibration η ayant une fréquence inférieure à une certaine valeur. La caractéristique de la distribution trouvée pour le modèle adopté est l'existence de deux maxima aigus. L'une des applications de la distribution de fréquence est l'évaluation

de la chaleur spécifique à volume constant en fonction de la température; les résultats sont comparés avec la théorie de Debye.

La thermodynamique des cristaux et leur fusion; BORN M. (*J. Chem. Physics.*, 1939, **7**, 591-603). — L'énergie libre A d'Helmholtz pour un corps rigide est fonction de la température et des 6 composantes de tension homogène. Si le cristal est rigide 3 inégalités doivent être satisfaites par les dérivées de A par rapport aux 6 composantes de force pour un réseau régulier cubique. Ceci permet de limiter le domaine *p-T* dans lequel le cristal est stable. La violation de la condition $C_{44}>0$ est interprétée comme conduisant à la fusion. En fonction de *T*, *V* et des 6 composantes de force on peut calculer l'intégrale de phase et par suite l'énergie libre. Les calculs numériques sont faits pour un réseau cubique à faces centrées. Le produit de toutes les fréquences est calculé directement de sorte que l'hypothèse de la validité de l'équation de Debye n'est pas nécessaire. La courbe de fusion est alors déterminée.

La transformation α.β du quartz; RAMAN C. V. et NEDUNGADI T. M. K. (*Nature*, 1940, **145**, 147). — La forme ordinaire du quartz de symétrie ternaire se transforme à 575° C. en une forme de symétrie hexagonale, le changement étant précédé d'une variation progressive des propriétés physiques. On donne une explication de ces transformations basée sur les résultats de l'examen du spectre Raman du quartz à différentes températures depuis celle de l'air liquide jusqu'au point de transition.

Calculs relatifs à l'adsorption de l'argon par des cristaux d'halogénures alcalins; ORR W. J. C. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 1247-1265). — Les calculs effectués ici ont pour but l'interprétation de résultats expérimentaux encore non publiés sur les chaleurs d'adsorption de A sur ClK et ICs. L'auteur détermine d'abord les chaleurs d'adsorption et les distances d'équilibre des atomes d'argon sur des cristaux de ClK et de ICs pour diverses positions de ces atomes par rapport au réseau cristallin (au-dessus de K^+, de Cl^- ou du point milieu d'une arête du réseau); le calcul complet comprend la détermination du potentiel de van der Waals par la formule de Kirwood-Müller, celle du potentiel repulsif (pour lequel on a choisi l'expression exponentielle), et enfin celle du potentiel électrostatique. Dans une seconde partie l'auteur détermine la variation de chaleur d'adsorption qui se produit au moment où une première couche étant devenue complète, une seconde couche commence à se former. Aucune comparaison avec l'expérience n'est faite dans le présent article.

Rupture diélectrique dans les cristaux ioniques; FRÖHLICH H. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 349-352). — Examen critique des théories proposées par Seeger et Teller d'une part et par Fröhlich de l'autre. La différence principale dans la formule du champ de rupture provient de ce que Seeger et Teller utilisent l'hypothèse injustifiée de l'électron transférant de l'énergie au réseau sans changer la direction de son mouvement. L'auteur corrige une faute dans l'interaction ion-électron faite par les 2 auteurs.

Remarques sur la rupture diélectrique; SEEGEER R. T. et TELLER E. (*Phys. Rev.*, 1939, **56**, 352-354). — Les auteurs en réponse à l'article de Fröhlich montrent la divergence des conceptions et proposent des expériences qui permettraient de renforcer l'une ou l'autre des hypothèses.

Niveaux d'énergie électronique dans ClNa TIBBS S. R. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 1471-1484). — Dans une première partie la méthode de Wigner e Seitz est employée, telle qu'elle a été généralisée par Slater, au calcul du niveau de conduction inférieur à la détermination de la première bande des niveaux permis dans la direction (100). Dans la seconde partie l'auteur essaie d'attribuer à un électron fixé à la place d'un ion négatif du réseau, des fonctions ondulatoires donnant des niveaux énergétiques en accord avec les données expérimentales relatives aux centres colorés.

Structure et propriétés thermiques associées avec certaines liaisons d'hydrogène dans les cristaux. III. Nouveaux exemples de l'effet isotopique; UBBELOHDE A. R. (*Proc. roy. Soc.*, 1939, **173**, 417-427). — On a étudié le diagramme de poudre des cristaux suivants : pentaérythritol $C(CH_2OH)_4$, $SO_4Cu.5OH_2$, $Cl_2Sr.6OH_2$, l'acide fumarique, PO_4KH_2, SO_4HNa, l'urée et F_2KH et celui des cristaux obtenus par le remplacement de H par D. Le changement de la constante de réseau est très faible, s'il s'agit d'un radical hydroxyle (liaison d'hydrogène *longue*), et sensible dans le cas des « liaisons d'hydrogène *courtes* ». On a même un changement de la structure cristalline pour PO_4KD_2 quoique la controverse concernant la liaison d'hydrogène ne puisse pas encore être tranchée, ces expériences paraissent être pourtant en faveur de l'existence des forces de résonance dans certains cas.

Conductibilité électrique des cristaux commerciaux de bore; BRUCE J. H. et HIGKLING A. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 1436-1439). — Observations de la conductibilité des cristaux de bore en courant continu et alternatif. En courant continu, en fonction du courant la chute de potentiel commence par augmenter rapidement puis décroît (résistance négative) l'augmentation initiale ne se produit qu'au premier essai, elle correspond à une purification du cristal par l'échauffement Joule. La partie décroissante de la courbe est parfaitement reproductible. La résistance négative est aussi décelée en courant alternatif à l'aide d'un oscillographe.

Sur la photoluminescence des scheelites; SERVIGNE M. (*C. R.*, 1940, **210**, 440-442). — L'auteur a fait un examen systématique des scheelites appartenant à différents types de gisements, en étudiant à chaud la photoluminescence de leurs solutions solides dans le tungstate normal de Ca. Les résultats établissent : 1° la présence fréquente et prépondérante des oxydes de Pr, Nd, Sm, Gd, Dy (la rareté de l'oxyde d'Er peut être due à une moindre sensibilité de la méthode à son égard); 2° la concentration remarquable, de l'ordre de 2/1000, de l'oxyde d'Eu dans certains de ces minéraux : 3° l'utilité du test de luminescence pour la recherche assez fine du molybdate de Ca dans le tungstate de Ca.

Structure cristalline du pentachlorure de phosphore; POWELL H. M., CLARK D. et WELLS A. F. (*Nature*, 1940, **145**, 149). — Etude cristallographique aux rayons X de Cl_5P. Les résultats obtenus conduisent à une structure ionique contenant des groupes $[Cl_4P]^+$ et des groupes $[Cl_6P]^-$.

La structure cristalline du chlorure de tétraphosphonitrile $Cl_8P_4N_4$; KETELAAR J. A. A. et DE VRIES T. A. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58**, 1081-1099). — Détermination complète de la structure cristalline du chlorure de tétraphosphonitrile $Cl_8N_4P_4$ à l'aide de l'analyse de Patterson et Fourier. Les dimensions de la cellule élémentaire quadratique sont les suivantes $a = 10,82 \pm 0,01$ Å, $c = 5,95 \pm 0,01$ Å. La

cellule élémentaire contient 2 molécules $Cl_8P_4N_4$ correspondant à une densité radiographique de 2,20. Le groupement spatial est C_{4h}^4. La molécule de $Cl_8N_4P_4$ consiste en un anneau à 8 chaînons formés alternativement d'atomes de P et d'atomes de N avec chaque atome de P portant 2 atomes de Cl. On discute la nature des liaisons chimiques existant dans cette molécule en fonction des distances observées. Les auteurs montrent qu'il se produit une résonance entre deux arrangements possibles des doubles liaisons dans l'anneau, analogue à celle observée dans les composés aromatiques.

Etude cristallochimique de quelques composés de terres rares; Guisca D. et Popescu I. (*Bull. Soc. Roumaine de Phys.*, 1939, **40**, 13-24). — Etude de quelques sels de terres rares, au point de vue de la structure cristalline. Par comparaison avec les silicates, on montre que par déplacement de Si par Ge dans les sels du groupe GeO_5R_2, une nouvelle forme apparaît. Le même déplacement ne change pas les rapports de stabilité des modifications β et γ des titanates de composition TiO_5R_2 et $Ti_2O_7R_2$ et a montré l'existence de polymorphisme entre les sels de Sm et Y du dernier groupe.

La structure des sels de cuivre de quelques complexes cyaniques. II. La structure du sel de cuivre du manganèse-hexacyanure; Rollier M. A. et Cesoni G. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1939, **69**, 674-679). — L'instabilité $Mn(CN)_6K_4$ et le manque d'un solvant *ad hoc* rend très difficile l'obtention à partir de ce composé du manganocyanure de cuivre $Mn(CN)_6Cu_2$. Ce dernier composé n'a pu être obtenu que sous forme de membranes très minces dont la structure a été déterminée à l'aide de la diffraction des rayons électroniques. La structure proposée pour $Mn(CN)_6Cu_2$ est cubique, groupement spatial O_h^5, $a_0 = 10{,}14$ Å, $Z = 4$. Discussion de la formule à attribuer à la membrane dont on n'a pu faire l'analyse. Les résultats obtenus par divers auteurs pour les dimensions du groupement CN dans différents composés cyaniques sont résumés dans un tableau.

Sur la kasolite; Brasseur H. (*Bull. Acad. roy. Belg.*, 1939, **25**, 654-659). — L'étude géométrique de la kasolite conduit, pour les dimensions relatives de la forme primitive à $a : b : c = 1{,}878 : 1 : 0.966$ et $\beta = 76°, 20'$. L'étude aux rayons X donne pour les dimensions absolues de la maille-unité :

$$a_0 = 13{,}22 \text{ Å}; \quad b_0 = 7{,}04 \text{ Å}; \quad c_0 = 6{,}81 \text{ Å} \text{ et } \beta = 76°20$$

On en déduit $a_0 : b_0 : c_0 = 1{,}878 : 1 : 0{,}967$ en accord avec les résultats des mesures goniométriques. On en conclut que la formule chimique de la kasolite serait, non pas :
$3UO_3.3OPb.3SiO_2.4OH_2$ mais, $UO_3.OPb.SiO_2.OH_2$, et, dans ce cas, la maille-unité contient 4 molécules et la densité calculée est 6,256.

Structure cristalline du cyclohexane à 180°C; Lonsdale K. et Smith H. (*Phil. Mag.*, 1939, **28**, 614-616). — C_6H_{12} est liquide jusqu'à 6,5°C et pour obtenir un enregistrement photographique net du spectre de rayons X du composé solide il faut maintenir une petite tige de la substance à une basse température très uniforme, employer une source intense de radiation X et conserver l'échantillon à l'abri du gel. Description d'une méthode de fabrication de tubes minces transparents aux radiations X du Fe et du Cu. Le liquide contenu dans un tube est solidifié et maintenu à une température uniforme de — 180° C. On donne sous forme de tableaux les raies obtenues avec la radiation Kα de Cu et avec la radiation du Fe à — 80° C. Les dernières peuvent être attribués à un réseau cubique simple de côté 8,41 ± 0,02 U,Å. Compte tenu de l'écard de température, il y a quelques différences avec la radiation de Cu et il semble probable que C_6H_{12}, comme de nombreux autres composés chimiques simples présente à basse température une modification cristalline peu symétrique.

Etude des films d'oxyde sur les métaux brillants par diffraction d'électrons : Mg, Al et Gl; Yamaguchi S. (*Sc. Pap. Tokyo*, 1939, **36**, 463-470). — Etude, à l'aide de la méthode de diffraction d'électrons, de la formation à différentes températures d'une pellicule d'oxyde imperméable à la surface des métaux brillants : Mg, Al et Gl.

Sur la structure micellaire et les processus de déformation dans les matières fibreuses. VIII. Nouvelles recherches optiques sur les filaments de cellulose hydratée et les films d'acétylcellulose; Kratky O. et Platzek P. (*Koll. Z.*, 1939, **88**, 78-89). — La représentation graphique des variations de la biréfringence durant la progression de l'étirement a été établie selon la formule suivante :

$$G = fd\left(\frac{E}{q} + S\right)$$

où G indique la biréfringence totale mesurée ; d, l'épaisseur ; q, le degré de gonflement ; S, la biréfringence spécifique des bâtonnets ; E, la biréfringence spécifique à l'état non gonflé ; f, un facteur en relation avec le degré de l'étirement. Cette formule permet de calculer la biréfringence spécifique en fonction du degré de l'étirement, Ainsi l'on a mis à l'épreuve expérimentale la théorie de Wiener en opérant avec des filaments de cellulose hydratée examinés dans l'eau ainsi que des films d'acétylcellulose gonflés par inhibition dans le dioxane. On a constaté que la théorie est valable lorsque l'étirement ne dépasse pas une élongation de 1,5.

Contribution à la connaissance de la structure fine de la cellulose hydratée. IX. Sur le rapport théorique entre l'anisotropie de gonflement et la biréfringence propre des filaments orientés; Hermans P. H. (*Koll. Z.*, 1939, **88**, 68-73). — L'auteur résume un ensemble de formules et en propose une nouvelle, laquelle est surtout destinée à représenter la relation entre l'anisotropie du gonflement Q et la biréfringence :

$$f = \frac{2(Q-1)}{2Q+1}; \quad f = \frac{T}{T_0} = 1 - \frac{3}{2}\int_0^{dz} (J_\alpha : J_0)\sin^3\alpha\, d\alpha$$

où T désigne la biréfringence ; α, l'angle d'orientation ; J_α: J_0 exprime la statistique des particules orientées. **X. La chaîne de Kratky comme modèle de calcul du mécanisme de déformation des gels d'hydrate de cellulose ;** Id. (*Ibid*,, p. 73-78). — On appelle chaîne de Kratky un schéma de structure en mailles. L'auteur discute les raisons théoriques de la validité de ce schéma et montre que la relation entre l'anisotropie de gonflement et la biréfringence caractéristique n'est pas influencée par la rotation des particules élémentaire durant l'étirement. Par contre, l'examen des diagrammes de Debye-Scherrer est plus pénétrant quant à la connaissance de la structure fine que les recherches tenant compte seulement de la rotation.

Contribution à une théorie rationnelle concernant les diagrammes d'étirement de la cellulose hydratée en fonction de la traction avec preuves expérimentales; Hermans P. H. (*Koll. Z.*, 1939, **88**, 172-182). — D'après les résultats précédemment obtenus,

l'auteur discute la théorie de Kratky selon laquelle la structure fine de la cellulose est représentée comme un réseau dans lequel les molécules filiformes réunies longitudinalement sont consolidées par des longues molécules filiformes disposées transversalement. L'auteur objecte que dans la représentation de Kratky la cohésion, qui s'exerce longitudinalement entre les molécules filiformes, est sous-estimée et qu'une telle interprétation de l'existence de la matière-amorphe qui cimente les former cristallines est arbitraire. Dans la formule suivante, la force de cohésion entre les molécules varie avec l'angle d'orientation de ces molécules :

$$\frac{K}{K_0} = \frac{\sin^2\alpha_M}{\sin^2\alpha_m}$$

où K désigne la force de traction totale ; K_0, la force de traction initiale ; α_M, l'angle d'orientation à l'état isotrope ; α_m, l'angle observé pendant la déformation. De plus selon la même formule il rattache les effets de la force de traction avec l'état anisotrope dû au gonflement. Cette théorie semble à l'auteur en bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus par lui en opérant avec de la cellulose gonflée par hydratation.

Contribution à la connaissance du mécanisme de déformation de l'hydrate de cellulose. VI. Détermination de la viscosité de filaments étirés et non étirés ; De Booys J., Bredée H. L. et Hermans P. H. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 73-76). — Les viscosités de filaments étirés et non étirés de cellulose ont été déterminées dans les 2 solvants suivants : triton B (solution commerciale à 40 0/0 environ d'hydroxyde de triéthylbenzylammonium) et solution de cuprammonium. Les résultats obtenus montrent qu'il n'y a pas de différence décelable de viscosité entre les solutions des filaments étirés et celles des filaments non étirés. Par conséquent il n'y a pas de rupture de chaînes moléculaires dans le processus de déformation et de rupture des filaments de cellulose.

Etude aux rayons X de l'orientation des cristallites dans les fibres de cellulose. III. Cellulose coagulée ; Sisson W. A. (*J. phys.Chem.* 1940, **44**, 512-529). — Essai de détermination de l'orientation des cristallites dans les fibres de diverses celluloses, d'origine et de fabrications particulières, sous l'influence de contraintes extérieures. L'orientation de ces cristallites est en relation étroite avec les propriétés mécaniques de la fibre. L'hydrate de cellulose possède une orientation principale selon les axes b et une orientation secondaire selon le plan 101. Quand il y a augmentation de dimensions de l'échantillon dans une direction, les axes b tendent à s'orienter parallèlement à cette direction ; s'il y a contraction, les plans 101 s'orientent perpendiculairement à la direction de cette contraction. Le degré d'orientation est proportionnel à la variation relative des dimensions.

Recherches sur la transformation de la cellulose hydratée en cellulose naturelle. IV. Expériences faites sur les alcalicelluloses ; Kubo T. (*Koll. Z.*, 1939, **88**, 62-68). — La cellulose hydratée par action de solutions de HONa ou HOK ou HOLi chauffée dans le glycérol jusqu'à 250° reprend sa structure naturelle, comme le montre la radiographie.

Sur le processus de vieillissement de la nitrocellulose dans des milieux variés ; Kanamaru K. (*Koll. Z.*, 1939, **87**, 191-195). — La radiographie des solutions contenant de la nitrocellulose de ramie dénote des changements dans la disposition des cristallites qui diffèrent suivant la qualité du solvant. Lorsque le solvant est constitué par molécules non polaires comme Cl_4C ou l'éther de pétrole, les cristallites demeurent disposés parallèlement les uns aux autres ; par contre lorsque le solvant contient des molécules manifestement polaires telles que celles de l'éthanol ou de l'eau, le parallélisme des cristallites disparaît.

Hétérogénéité dans les différentes sortes de cellulose ; Lachs H., Krossman J. et Zurawicki J. (*Koll. Z.*, 1939, **87**, 195-199). — Des solutions d'acétylcellulose dans le chloroforme sont soumises à la précipitation fractionnée par addition de quantités croissantes de méthanol. Les diverses fractions du précipité possèdent des viscosités spécifiques différentes. L'échelonnement des fractions diffère suivant la qualité des celluloses étudiées : telles que les linters et les celluloses de bois.

Sur la constitution chimique de l'huile de lin épaissie ; Paleni A. (*Chimica e Industria* 1.40, **22**, 5-7). — Après avoir résumé les théories de Bradley et Auer sur la polymérisation et sur la chimie colloïdale des huiles épaissies par chauffage on les relie aux résultats du fractionnement par distillation moléculaire de l'huile de lin épaissie réalisé par Waterman. Les résultats des mesures d'indice de saponification et de réfraction moléculaire de l'huile de lin et de l'huile de lin épaissie par chauffage à l'abri de l'air conduisent à conclure qu'il n'y a pas de polymérisation par épaississement de l'huile. L'augmentation de la viscosité s'explique par la théorie colloïdale.

Les nouvelles fibres synthétiques polyamidiques ; Broggi M. (*Chimica e Industria*, 1940, **22**, 10-13). — Par condensation d'une diamine avec un acide bibasique de la série grasse on obtient des aminoacides dont les molécules peuvent s'accoupler successivement en donnant naissance à des polymères linéaires de longueur notable. Certains de ces polymères, en particulier les superpolyamides, peuvent servir à la fabrication de fibres textiles synthéthiques, comme la nouvelle fibre « nylon », dont la constitutiou est très semblable à celle des protéines et dont la structure est voisine de celle de la soie naturelle. On étudie le mécanisme de formation des superpolymères linéaires de condensation, ainsi que la constitution, les méthodes de préparation et les traitements ultérieurs de cette nouvelle fibre.

Constellation moléculaire et orientation des cristallites comme cause de l'élasticité propre au caoutchouc ; Kuhn W. (*Koll. Z.*, 1939, **87**, 3-12). — Mémoire théorique dans lequel, par des considérations mathématiques, l'auteur cherche à coordonner les connaissances concernant, d'une part, la structure des molécules et des cristallites ou micelles et, d'autre part, l'élasticité surtout dans le cas du caoutchouc. Le module de l'élasticité idéale, ne dépend pas paraît-il, de la possibilité de faire pivoter les liaisons entre atomes de C, comme on l'a prétendu. Par contre, le postulat de causalité entre les effets de l'étirement et la structure de la matière étudiée en tant qu'elle contient des molécules filiformes et des cristallites allongés et rigides, mais susceptibles de s'orienter tous également, semble confirmé. L'auteur propose cette formule pour représenter le module d'élasticité E_K en fonction du nombre de cristallites p_K et du poids molaire moyen M_K :

$$E_K = \frac{9}{5} RT \frac{p_K}{M_K}$$

Les propriétés optiques et le comportement vis-à-vis des rayons X de superpositions de films ; Bernstein S. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **82**, 374-378). — Les valeurs des mesures d'épaisseur de films superposés de stéarate de Ba-Cu, de Cu, de Ba

et d'arachidate de Pb sont différentes selon qu'elles ont été obtenues par les rayons X ou par des mesures optiques. Ces divergences sont probablement dues à la structure des films ; c'est ainsi que l'épaisseur de films de stéarate de Ba-Cu et de stéarate de Ba sont plus grandes d'après les mesures de rayons X que d'après les mesures optiques correspondantes, alors que l'on constate l'inverse pour les films de stéarate de cuivre. Mais on observe d'autre part que lorsqu'on fait varier les proportions de stéarate de Ba et de stéarate de Cu, l'épaisseur du film varie considérablement avec la composition et que la variation dans l'épaisseur mesurée par les rayons X n'est pas accompagnée d'une variation du même ordre de grandeur pour l'épaisseur mesurée par voie optique. Des films et leurs squelettes de même composition ont le même réseau aux rayons X. Des films de stéarate métallique donnent seulement des réflexions sur la couche 0 alors qu'un film de stéarate d'éthyle présente des réflexions sur d'autres plans. On propose, pour les films, une structure rendant compte des mesures par les rayons X, des mesures optiques et des mesures de potentiel de contact.

Sur la structure des films de protéines ; Cockbain E. G. et Schulman J. H. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 1266-1275). — On sait que l'épaisseur des couches minces de protéine est inférieure à la grosseur des particules déterminée par Svedberg ; le passage à l'état de couche entraîne donc une modification de la structure. Celle des couches minces de gliadine a été étudiée dans le présent travail à l'aide de trois procédés : relation force-surface, caractéristiques du potentiel superficiel en fonction de la surface et réaction entre la couche de gliadine et l'acide tannique. Les résultats essentiels sont les suivants. Aux grandes surfaces les films de gliadines sont formés de micelles à deux dimensions. Quand on les comprime l'eau est chassée, l'orientation des micelles ne changeant pas (moment électrique constant) ; si l'on comprime davantage les protéines changent de direction. Dans cette région la compressibilité est sensiblement constante. La réaction entre l'acide tannique et le film de gliadine dépend beaucoup du p_H de la solution sous-jacente et de la concentration et de la nature des anions que contient celle-ci ; elle dépend aussi de la pression superficielle du film.

Effet de la température sur les films lubrifiants : Tabor D, (*Nature* 1940, **145**, 308). — A l'aide de l'appareil à friction de Bowden et Leben, on a trouvé que certains lubrifiants qui donnent un glissement doux à la température ordinaire fournissent un mouvement saccadé lorsqu'ils sont chauffés à température modérée. Cet effet, réversible avec la température, a été observé avec des acides gras purs. Il est attribué à une désorption ou *désorientation* du film lubrifiant.

Sur les phénomènes de transport dans le modèle « en cage » des liquides ; Simha J. (*J. Chem. Physics.*, 1939, **7**, 857). — Erratum à un précédent article (Id., *ibid.*, 1939, **7**, 202).

Influence de la température sur la structure du mercure ; Boyd R. N. et Wakeham H. R. R. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 958-962). — Diffraction des rayons X par une surface libre de Hg, l'appareillage permettant l'observation du maximum d'intensité voisin de $\sin \theta/\lambda = 0{,}13$. L'analyse de Fourier des résultats conduit à une distribution atomique radiale et à une influence de la température en accord avec la structure généralement admise. Un maximum de densité atomique vers 4,2 Å, qui se déplace vers 3,5 Å quand la température s'élève de — 36° C à + 30° C (sens contraire du déplacement normal) est attribué à ce que la destruction de la structure par élévation de température permet à quelques atomes de s'approcher davantage les uns des autres.

CINÉTIQUE ET ÉQUILIBRES CHIMIQUES. THERMOCHIMIE

Sur la cinétique des réactions complexes ; Semenoff N. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 683-699). — La cinétique est la chimie des composés intermédiaires et permet seule de les étudier. Par exemple pendant la période d'induction durant l'oxydation de SH_2 les « centres actifs » sont éloignés du tube à réaction, et introduits dans une enceinte où une nouvelle réaction commence. Les « centres actifs » responsables de la diminution de période d'induction sont stables pendant plusieurs heures à la température ordinaire. On étend la formule précédemment donnée pour une réaction en chaîne procédant à partir d'un seul centre actif aux réactions procédant avec un nombre quelconque de centres actifs. On traite mathématiquement des réactions complexes de types variés et on donne les courbes expérimentales ; parmi ces réactions on considère celles qui comprennent l'action mutuelle inhibitrice ou promotrice des chaînes à rupture quadratique.

Quelques considérations de mécanique quantique dans la théorie des réactions impliquant une énergie d'activation : Hirschfelder et Wigner E. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 616-628). — La méthode de l'état de transition pour le calcul de la vitesse absolue d'une réaction chimique comportant une énergie d'activation serait rigoureusement valable si la mécanique classique était appliquée à tous les degrés de liberté, mais des considérations de mécanique quantique (limitation par le principe d'Heisenberg et par variation du coefficient de transmission) annulent presque complètement la méthode de l'état de transition et c'est seulement dans des considérations de vitesses relatives de réaction entre isotopes et réactions à très basse température que ces effets peuvent être importants.

Quelques remarques sur la théorie des vitesses de réaction ; Wigner E. P. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 646-650). — On discute l'influence de surfaces d'énergie compliquées sur des réactions relativement simples comme l'excitation d'un atome de Na par une molécule excitée Cl*Na obtenue par la réaction $Na_2 + Cl = Na +$ Cl*Na. Par examen de la théorie des réactions d'association élémentaire on montre qu'on obtient les meilleurs résultats avec le degré d'association pour lequel on considère 3 états additionnels d'attraction. Les degrés d'association des atomes de I, Br, Cl sont calculés et comparés aux degrés expérimentaux. On discute également de l'amélioration apportée en faisant intervenir le moment angulaire de la paire d'atomes en association.

Diffusion intramoléculaire, théorie des quanta, calcul des constantes de vitesse monomoléculaire ; Christiansen J. A. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 653-656). — Le réarrangement interne des molécules peut être considéré comme la diffusion d'une partie de la surface d'énergie potentielle à une autre. On suppose que les équations ordinaires de diffusion sont applicables dans ce cas. Ce point de vue est opposé à la méthode de l'état activé.

Nature du complexe critique et influence du changement de milieu sur la vitesse de réaction ; Scatchard G. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 657-663). —

La nature d'un « complexe critique », peut souvent être en relation avec le changement de vitesse de la réaction correspondante lorsque le milieu solvant varie soit par changement de concentration de l'électrolyte ou de constante diélectrique. Il faut considérer le rapport de la concentration en volume à la fraction molaire, la possibilité d'action catalytique même due à une charge ionique et la possibilité de changement de nature du complexe critique avec la variation de composition. Le complexe critique de la réaction bromacétate-thiosulfate semble constitué par les 2 ions tangents. Dans la réaction du cyanate d'ammonium il peut y avoir dépolarisation partielle des ions tangents. L'influence du changement de constante diélectrique sur la solvolyse du chlorure de butyle tertiaire indique une séparation assez large des ions dans le complexe critique.

Décomposition thermique de l'iodure d'azote; Meldrum F. R. (*Proc. Roy. Soc. London A.*, 1940, **174**, 410-424). — Etude à basse pression de la réaction $2 NH_3 . I_3N \rightarrow 2 NH_3 + N_2 + 3 I_2$. L'énergie d'activation calculée à partir du coefficient de température et à l'aide de l'équation de Polanyi-Wigner est de 18-19 k.cal. La réaction est retardée par NH_3 et OH_2 ainsi que par un accroissement de pression sur le solide. Le mécanisme de la réaction est discuté à la lumière de ces résultats et des résultats calorimétriques exposés plus loin. — **Chaleur de formation de l'iodure d'azote**; Meldrum F. R. (*Ibid.*, p. 425-432). — A partir de mesures de la chaleur de réaction de l'iodure d'azote avec un excès d'acide iodhydrique on montre que la chaleur de formation de l'iodure d'azote à partir des éléments est — 35 k.cal/mol.

Les bases expérimentales de la théorie des réactions quasi-monomoléculaires; Pease R. N. (*J. Chim. Physics*, 1939, **7**, 749-755). — L'auteur passe en revue les différentes réactions (décomposition de N_2O, isomérisations) qui ont été proposées comme réactions monomoléculaires. Aucun des cas étudiés sauf peut-être celui de l'isomérisation du cyclopropane en propylène, ne fournit un exemple typique et sûr d'une réaction de 1er ordre. La théorie de Lindemann semble donc manquer de base expérimentale, et il y aurait lieu de reviser les hypothèses faites sur le mécanisme des collisions moléculaires. Une discussion suit cet article : Kassel et Wigner critiquent le mécanisme de chaîne proposé par l'auteur pour la décomposition de N_2O, sans toutefois nier ses conclusions d'ensemble; Rice indique que la décomposition de l'azométhane peut être considérée comme de 1er ordre ; Ogg cite de même l'isomérisation des nitriles.

Mécanisme de quelques réactions en chaîne; Rice E. O. et Herzfeld K. F. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 671-674). — On examine l'influence des nouvelles valeurs de chaleur d'activation sur le mécanisme de décomposition de l'éthane et la modification correspondante au schéma original de Küchler et Theile (*Z. physik. Chem.*, 1939, **42 B**, 359).

La décomposition du bromure d'éthyle et la théorie des collisions des réactions de premier ordre ; Daniels F. et Veltman P. L. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 756-766). — Etude de la réaction



$$C_2H_5Br \rightarrow C_2H_4 + BrH$$

au voisinage de 400° C. sous diverses pressions. Les résultats sont en accord avec ceux des précédents observateurs et la constante de vitesse, entre 370 et 420° C., et aux pressions supérieures à 130 mm. Hg est donnée par

$$k = 1{,}16 . 10^{14} \exp. (-53200/RT)$$

Il y a un effet de paroi marqué (sans changement de la chaleur d'activation) qui disparaît lorsque la paroi est recouverte du dépôt charbonneux produit par la réaction. La réaction est accélérée par la présence de Br. Les faits s'expliquent bien par un mécanisme de chaîne assez courte, avec formation primaire de Br et C_2H_5. La diminution de k, et l'existence d'un retard dans la décomposition aux faibles pressions, peuvent être interprétées par un effet de surface qui devient prépondérant dès que le temps requis pour la diffusion des molécules vers les parois devient faible. On ne fait point ici appel à la théorie des collisions qui attribue le phénomène à la diminution du nombre des collisions, et une hypothèse analogue paraît pouvoir expliquer d'autres réactions du même type (décomposition de N_2O). Il paraît nécessaire de reviser l'application de la théorie des collisions aux basses pressions. Une discussion suit cet article, qui en appuie les conclusions.

Décomposition du méthanol sensibilisé par l'iode ; Rollefson G. K. et Garrison W. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940. **62**, 588-590). — Etude à 325° de la décomposition sensibilisée par l'iode de CH_3OH. On a montré que quoique des phénomènes puissent être représentés par l'équation :



$$3 CH_3OH = 2 CH_4 + CO + 2 OH_2$$

celle-ci est la résultante de deux autres réactions, dont l'une est l'oxydation de CH_3OH en CO par l'iode, et l'autre la réduction de l'alcool en CH_4 par IH.

La décomposition de l'aldéhyde acétique et du deutéro-aldéhyde acétique ; Smith K. E. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 1328-1336). — L'auteur a mesuré la vitesse de la décomposition de l'aldéhyde acétique ordinaire et du deutéro aldéhyde acétique, et en a déduit les énergies d'activation. Le second se décompose notablement moins vite : son énergie d'activation est supérieure à celle de l'aldéhyde normal quelle que soit la pression initiale ; la différence d'énergie d'activation est de 1500 cal., c'est-à-dire du même ordre de grandeur que la différence d'énergie de zéro (1100 cal.) des liaisons C-H et C-D. Le mécanisme de la réaction doit être conforme à ce résultat : le terme prépondérant de l'énergie d'activation ne peut correspondre à la rupture d'une liaison entre deux carbones. L'auteur a aussi étudié l'effet d'une addition d'éthylène, d'éthane ou de gaz carbonique sur la décomposition de l'acétaldéhyde normal. Les deux premiers gaz ne changent aucunement la vitesse de la décomposition ; le dernier l'augmente légèrement (de 20 à 10 0/0).

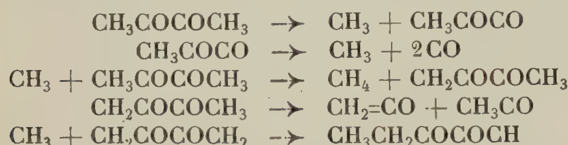
Cinétique de la décomposition thermique de l'éther diéthylique complètement deutéré ; Davoud J. G. et Hinshelwood C. N. (*Proc. Roy. Soc. A.*, 1940, **174**, 50-56). — Etude complète de la cinétique, discussion des résultats et comparaison avec ceux obtenus avec l'éther hydrogéné (*Proc. Roy. Soc. A.*, 1937, **162**, 357).

Décomposition thermique du diacétyle ; Walters W. D. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 880-886). — On a étudié la cinétique de la décomposition du diacétyle entre 383 et 436° C en déterminant les quantités de diacétyle présents après des intervalles de temps différents. Les augmentations de pression correspondant à des taux de décomposition variables ont été déterminées. Lorsqu'on fait varier la pression initiale, la réaction est de premier ordre, mais pendant la durée d'une expérience, les constantes de premier ordre

s'abaissent. La constante de vitesse de premier ordre peut s'exprimer par l'équation :

$$k = 8{,}7 \times 10^{15} e^{-63200/RT}\ \mathrm{sec}^{-1}$$

On constate d'après les dosages de la quantité de cétène présente pendant la décomposition que le rendement en cétène augmente à mesure que le pourcentage de décomposition diminue. L'addition de propylène retarde la décomposition du diacétyle. Le mécanisme de la réaction est probablement le suivant :



Décomposition thermique du benzaldéhyde gazeux ; SMITH R. E. et HINSHELWOOD C. N. (*Proc. Roy. Soc. London A.*, 1940, **175**, 131-142). — Cette décomposition qui est représentée principalement par $C_6H_5CO \rightarrow C_6H_6 + CO$ est homogène et diffère de la réaction correspondante de l'acétaldéhyde en ce qu'elle est du 1er ordre au-dessus de 100° et est partiellement inhibée par l'oxyde nitrique. La réaction résiduelle inhibée est en rapport avec la pression comme la réaction normale de l'acétaldéhyde. L'énergie d'activation augmente larsque la pression décroît. On peut expliquer ces résultats en supposant la superposition d'une réaction en chaîne et d'une réaction moléculaire. L'ordre de la réaction non inhibée et l'influence de l'oxyde nitrique aux différentes pressions initiales de benzaldéhyde indiquent le mécanisme probable de la partie en chaîne de la décomposition qui semble comprendre la décomposition du radical CHO comme intermédiaire essentiel.

La polymérisation de l'éthylène par des radicaux alcoyles ; JUNGERS J. C. et YEDDANAPALLI L. M. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 483-493). — Dans cette polymérisation le rendement croît quand la pression de l'éthylène croît, ou quand décroît celle de l'iodure d'alcoyle (qui sert à produire les radicaux libres) ; le rendement varie en sens contraire de l'intensité lumineuse ; il décroît suivant la série : méthyle, éthyle, propyle normal, iso-propyle. Le polymère se forme par addition bimoléculaire de molécules C_2H_4 au radical considéré. Le rendement de la polymérisation met en évidence la différence de structure entre les propyles iso et le propyle normal.

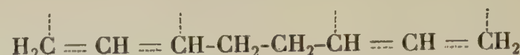
La polymérisation du butadiène gazeux ; KISTIAKOWSKY G. B. et RANSOM W. W. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 725-735). — Etude par la méthode statique de la vitesse de dimérisation du butadiène dans un domaine de température (446-660° K) beaucoup plus étendu que dans les études précédentes. La constante de vitesse de la formation du dimère (3-vinylcyclohexène) est

$$k_2 = 9{,}20.10^9 \exp.(-23600/RT)\ \mathrm{cm^3/mol/sec.}$$

cette réaction est strictement de second ordre, et l'augmentation apparente de l'énergie d'activation avec la température vient de ce que le butadiène réagit sur le dimère en donnant presque exclusivement un trimère (3.3'-octahydro diphényle). La constante de vitesse de cette dernière réaction est sensiblement :

$$k_3 = 1{,}3.10^{14} \exp.(-38000/RT)\ \mathrm{cm_3/mol/sec.}$$

La valeur extrêmement élevée du coefficient de l'équation d'Arrhénius (10^{14}) est inexpliquée, mais ne peut être attribuée à une erreur expérimentale. On suppose que la dimérisation se fait par l'intermédiaire d'un complexe activé en résonance :



Ce point de vue se justifie par le calcul du coefficient de l'équation d'Arrhénius à partir des valeurs calculées de l'entropie. L'accord est satisfaisant à un facteur 10 près, alors que l'hypothèse de la formation directe du composé cyclique donne une valeur approchée à 10^3 près seulement. Suivent quelques brèves considérations théoriques sur la dissociation du dimère et sur la condensation des aldéhydes avec les diènes.

La polymérisation catalytique du butadiène à l'interface liquide-gaz ; GEE G., DAVIES C. B. et MELVILLE H. W. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 1298-1312). — Description d'un appareil pour l'étude de la polymérisation de la vapeur de butadiène au contact de la surface libre d'une solution d'eau oxygénée ; on montre que la polymérisation a uniquement lieu à la surface et non dans la masse liquide ou gazeuse : la tension superficielle permet de suivre le cours du phénomène, à l'aide de la relation de Gibbs. Dès que le butadiène entre en contact avec l'eau oxygénée la tension superficielle de celle-ci baisse, à cause de l'adsorption superficielle ; elle continue ensuite à baisser lentement, par suite de la polymérisation. L'étude cinétique montre que la réaction n'a pas de période d'induction, que la durée de vie du polymère actif est faible par rapport à la durée de la réaction et que la vitesse de la polymérisation est proportionnelle à la concentration de O_2H_2 et à la pression du butadiène. Discussion des mécanismes compatibles avec ces résultats

Cinétique de l'oxydation de H_2 sensibilisé par le bioxyde d'azote ; CRIST R. H. et WERTZ J. E. (*J. Chem. Physics.*, 1939, **7**, 719-724). — On a étudié l'influence de petites quantités d'oxyde nitrique sur l'abaissement des limites explosives de l'oxydation de CO et on a étendu à celle de H_2. On a examiné l'influence des parois, de la température et de la concentration relative des réactifs. On peut expliquer les résultats en supposant que NO_3 est un produit intermédiaire important dans les deux cas.

Cinétique de l'oxydation lente de CO ; KORNEIEVA A. V. et POLJAKOW M. V. (*Act. Phys. Chim. U. R. S. S.*, 1939, **11**, 427-442). — Etude faite entre 450° et 800° C sous des pressions inférieures à celle limite d'inflammation des mélanges combustibles. L'existence d'une limite de la réaction d'oxydation de CO est établie à toutes températures. On montre que la combustion lente de CO à basse pression est un cas de catalyse hétérogène-homogène. Remarques sur le mécanisme en chaînes de la catalyse hétérogène.

Cinétique de l'oxydation lente de l'éthylène ; POLJAKOW M. V. et WAINSTEIN F. M. (*Act. Phys. Chim. U. R. S, S.*, 1939, **11**, 415-426). — On trouve que l'oxydation de l'éthylène à basse pression est un cas de catalyse hétérogène-homogène. On établit l'existence d'une limite d'oxydation lente.

Réactions entre H_2 et les hydrocarbures ; GORIN E., KAUZMANN W., WALTER J. et EYRING H. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 633-644). — On a calculé les énergies d'activation des réactions $H + CH_4 = CH_3 + H_2$ (1) et $D + CH_4 = CH_3D + H$ (2) par la méthode semi-empirique combinée avec celle par valence dirigée de Van Vleck et Voge, elles sont 9,5 k.cal. et 37 k.cal. Cette dernière valeur est en accord avec la prévision de

40 k.cal pour (2) de Rice et Feller. On trouve que l'énergie de surface correspondant à (1) comprend une réserve de 8 k.cal. correspondant à une molécule $CH_3.H.H$ stable, dont l'existence permet l'interprétation de la recombinaison rapide des atomes H en présence de CH_4 (observée par Farkas et Melville). Les résultats expérimentaux obtenus sur les réactions des atomes de H et de D avec les hydrocarbures sont interprétés à nouveau suivant un schéma de cracking atomique du type :



$$D + C_2H_5 \rightarrow C_2H_5D \rightarrow CH_3D + CH_3$$

Cinétique de la réaction en phase vapeur entre le cyclopropane et l'iode ; Ogg R. A. et Priest W. J. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 736-748). — Etude de la réaction thermique (entre 245 et 280° C) et photochimique (entre 180 et 230° C) entre le cyclopropane et l'iode gazeux. Il y a formation de 1,3-diiodopropane. Une légère isomérisation catalytique en propylène est la seule réaction parasite. La réaction thermique est essentiellement homogène réversible avec une constante de vitesse de la réaction directe (formation de $C_3H_6I_2$) :

$$k_1 = 1{,}17.10^{13} \exp. (-35230/RT) \ (\text{mol/cm}^3)^{-1/2} \ \text{sec}^{-1}$$

et une constante d'équilibre

$$k_e = 11{,}7 \exp. (-17200/RT) \ (\text{mol/cm}^3)$$

La réaction photochimique est d'ordre zéro par rapport à l'iode qui absorbe la lumière ; aux températures considérées elle n'est pas perturbée par la réaction inverse. La constante de vitesse est :

$$k_3 = 8{,}5.10^6 \exp. (-18800/RT) \ (\text{Einstein/cm}^3)^{1/2} \ \text{sec}^{-1/2}$$

Les réactions s'expliquent bien par la formation d'un radical libre intermédiaire : $ICH_2CH_2CH_2$, avec une constante de vitesse :

$$k_d = 7{,}36.10^{12} \exp. (-17280/RT) \ (\text{mol/cm}^3)^{-1} \ \text{sec}^{-1}$$

Ceci conduit à une énergie de liaison carbone-carbone dans le cyclopropane de 32900 cal/mol. La formation de propylène est expliquée par l'action de I_2 sur le radical libre, avec formation temporaire d'iodure d'isopropyle.

Le mécanisme des réactions entre les atomes des métaux alcalins et les halogénures de méthyle et de phényle ; Evans M. G. et Warhurst E. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 593-606). — On sait que les résultats expérimentaux relatifs à ces réactions avaient mis en évidence un parallélisme étroit entre l'énergie d'activation de ces dernières et la force de la liaison des halogénures organiques ; d'autre part on avait observé que la chaleur de réaction change peu quand on passe d'un halogénure à l'autre. L'ensemble de ces constatations est expliqué à l'aide de la méthode générale d'Eyring et Polanyi.

Une forme modifiée de la méthode de la durée de vie appliquée à la réaction de la vapeur de sodium avec le bromobenzène ; Warhurst E. (*Trans. Faraday. Soc.*, 1939, **35**, 674-681). — La vitesse de la réaction des atomes de sodium avec C_6H_5Br a été mesurée à 255 et 330° C par la méthode de la durée de vie ; on en a déduit une valeur approximative (de 3,8 k cal.), pour la chaleur d'activation.

La vitesse de réaction des atomes de sodium avec les dérivés polyhalogénés du méthane ; Haresnape J. N., Stevels J. M. et Warhrust E. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 465). — Mesures de la vitesse de réaction des atomes de Na avec 10 dérivés polyhalogénés de CH_4 contenant Cl, Br ou Cl et Br ensemble en vue de relier les variations de polarisabilité avec les variations de la vitesse de réaction précédemment observées. On a employé les deux méthodes de la diffusion de la flamme et de la durée de vie. On a vérifié qu'en général l'augmentation du nombre des atomes halogènes produit une diminution de l'efficacité des chocs dans la réaction étudiée (alors que la réfraction par atome halogène varie dans le sens contraire).

Réactions en phase liquide sous haute pression V. Polymérisation du cyclopentadiène et de l'α-dicyclopentadiène ; Raistrick B., Sapiro R. H. et Newist D. M. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1761-1769). — Etude faite entre 0 et 40° jusqu'à 5000 atm. La réaction procède en 3 stades distincts : 1° dimérisation en α-dicyclopentadiène seul ; 2° production de polymères supérieurs ; 3° violente réaction de destruction dépendant de la température et de la pression. On a calculé les constantes de vitesse de la réaction de dimérisation et déterminé des figures expérimentales de compressibilité pour la correction de concentration du monomère et on en déduit les termes A et E de l'équation d'Arrhénius, tous les deux augmentent avec la pression. E est lié à log A par une relation linéaire. Les polymères supérieurs formés dans le 2e stade font partie des habituelles séries de polymérisation par la chaleur et sont ceux obtenus en soumettant l'α-dicyclopentadiène à 138°. Dans ce dernier cas la polymérisation dépend de la dissociation initiale en cyclopentadiène

Vitesses de réaction à basse température. I. Thermostat convenant aux basses températures. II. Bromuration de l'acétone entre — 40° et + 10° ; Bell R. P. et Thomas J. K. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1573-1578). — Les mesures de vitesse de réaction à basse température peuvent être intéressantes dans l'étude des divergences par rapport à l'équation d'Arrhénius en particulier celles dues à « l'effet tunnel ». Les résultats sont donnés pour la bromuration de l'acétone aqueuse à 90,9 0/0 et 95 0/0, avec ClH et BrH comme catalyseurs. Avec ClH il y a catalyse à la fois par les ions H et l'acide non dissocié, mais avec BrH l'ion H est le seul catalyseur effectif et la vitesse de réaction est directement proportionnelle à la concentration de l'acide. L'équation d'Arrhénius se vérifie dans les limites d'erreur expérimentales et l'énergie d'activation est la même que pour la catalyse par les ions hydrogène en solution aqueuse.

Relation entre les potentiels électrostatiques et les vitesses de réaction ; Jenkins J. O. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1780-1784). — Dans l'hydrolyse alcaline d'une série d'esters benzoïques, on trouve une relation linéaire entre l'énergie d'activation et le potentiel électrostatique de l'atome de carbone sur lequel le groupe carbethoxy est attaché. La pente de la droite est approximativement Ne (constante de Faraday), N étant le nombre d'Avogadro et e la charge de l'électron, ce qui prouve que l'interprétation électrique de la réaction est bonne. Des réactions dans lesquelles l'effet mésomérique permanent est directement proportionnel à l'effet d'induction sont discutées.

Energie et entropie d'activation pour l'hydrolyse de l'orthoformiate d'éthyle dans l'eau dense ; Brescia F. et La Mer V. K. (*J. amer. Soc.*, 1940, **62**, 612-614). — Détermination à 14,977 et à 35,008° C de la vitesse d'hydrolyse de l'orthoformiate d'éthyle dans OH_2 et dans OD_2. La différence d'énergie d'activation observée permettrait de prévoir une multiplication de la vitesse par 9 quand on passe d'un

solvant à l'autre ; expérimentalement, le facteur d'augmentation est de 3. Il s'ensuit donc que l'entropie d'activation est un facteur important pour la détermination du rapport des deux vitesses.

Influence électrostatique des substituants sur les vitesses de réaction. I. ; Westheimer F. H. et Shookhoff M. W. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **82**, 269-275). — La théorie électrostatique a été appliquée au problème de l'effet de substituants polaires sur les vitesses de réactions. On a déterminé les vitesses d'hydrolyse alcaline des couples de composés suivants : oxamide et oxamate de sodium, acétate de butyle tertiaire et chloracétate de butyle tertiaire, ester de butyle tertiaire du diméthylglycocolle et chlorhydrate de l'ester de butyle tertiaire de la bétaïne. Les équations données par Kirkwood et Westheimer permettent de voir que le rapport des vitesses pour chaque couple est en accord quantitatif avec l'hypothèse d'après laquelle l'effet d'un substituant polaire sur la vitesse de ces hydrolyses est d'abord d'origine électrostatique.

Hydrolyse de l'éther-sel benzoïque et des éthers-sels analogues dans divers milieux ; Harman R. A. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 1336-1343). — On a mesuré les constantes d'Arrhénius de l'hydrolyse alcaline des éthers-sels du type :

$$XC_6H_4CH = CHCO_2\,Et.$$

L'énergie E de la formule :



$$K = PZe^{-E/RT}$$

a été aussi déterminée. Elle est presque indépendante du groupement X dans le cas de la série des éthers-sels phénylacétiques, alors qu'elle varie beaucoup dans la série des éthers-sels benzoïques ; la variation est également grande dans la série cinnamique. On a étudié l'effet du solvant sur l'hydrolyse des éthers-sels benzoïques et *m*-nitrobenzoïques. En fonction de la composition du solvant (acétone + eau ou alcool + eau) la relation habituelle entre log PZ et E est valable.

Cinétique de la décarboxylation en solution ; Johnson P. et Moelwyn-Hughes E. A. (*Proc. Roy. Soc. London A.*, 1940, **175**, 118-131). — Etude faite sur la décomposition des acides trichloracétique, tribromacétique et 2 : 4 : 6 — trinitrobenzoïque en solution aqueuse. Les résultats ne confirment pas l'équation d'Arrhénius mais suivent assez bien la formule empirique :

$$\ln k = c + \frac{J}{R} \ln T - E/RT.$$

Cinétique de l'oxydation des composés organiques par le permanganate de potassium. I, Composés cycliques : 2-6-dinitrophénol ; Alexander E. A. et Tompkins F. C. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 1156-1165). — Etude cinétique de l'oxydation du 2.6-dinitrophénol par MnO_4K en solutions aqueuses faiblement acides. La réaction est complète et à une période d'induction due à la réduction lente de l'ion MnO_4 en ion Mn^{++++}. Ce dernier réagit avec l'eau en donnant des radicaux OH, auxquels est due l'oxydation. La chaleur d'activation de l'oxydation est de 14,400 cal.

Les conditions de surface des halogénures d'argent et leur vitesse de réaction. I. Vitesse de réduction du chlorure d'argent précipité ; James T. H. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 536-540). — On a étudié la réduction par l'hydroxylamine de ClAg précipité, en observant particulièrement les effets du vieillissement du précipité, de l'adsorption de matière colorante, de l'adsorption de gélatine et de la concentration en ions Cl^- sur la vitesse de réaction initiale. Celle-ci varie parallèlement avec la variation de surface spécifique lors du vieillissement ; la réaction est inhibée fortement par l'adsorption par ClAg d'une teinture sensibilisante telle que la diéthyl-3,3'-méthyl-9-biocarbocyanine et la vitesse de réaction est approximativement proportionnelle à la surface libre lorsque la surface n'est qu'en partie recouverte de teinture. La gélatine inhibe fortement la réaction et on obtient un minimum de vitesse. La cinétique du processus suggère que la réaction initiale fait intervenir des ions Ag^+ non protégés à la surface de ClAg ; dans les conditions de ce travail, les ions Ag^+ ne passent pas en solution avant la réduction. L'effet d'un excès de Cl^- sur la vitesse de réaction laisse penser que, lorsque la surface de ClAg est largement couverte de Cl^-, il se produit une adsorption suivant une isotherme de Langmuir.

La variation de la constante différentielle de diffusion de l'acide chlorhydrique avec la température ; James W. A. et Gordon A. R. (*J. Chem. Physics.*, 1939, **7**. 963-965). — Comme suite à un précédent travail (Id. *Ibid.*, 1939, **7**, 89) on mesure à 10, 15 et 35° C la constante différentielle de diffusion de ClH dans OH_2. A 10 et 15° C la loi :

$$k = k_0\,(1 + c\,\delta \ln f/\delta c)\,(\eta/\eta_0)$$

n'est suivie que jusqu'à la concentration 0,2 n ; l'énergie d'activation de la diffusion est alors pratiquement indépendante de la concentration, elle diminue quand croît la température et est de l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation du flux visqueux. Aux concentrations plus élevées, l'énergie d'activation croît avec la concentration en ClH.

La déshydratation des cristaux d'alun de chrome ; Cooper J. A. et Garner W. E. (*Proc. Roy. Soc. London A.*, 1940, **174**, 487-503). — Mesures faites sur la vitesse de déshydratation des noyaux sur les surfaces 111 des cristaux d'alun de chrome entre 10 et 35°. Comparaison avec les vitesses de pénétration dans le cristal. Le refroidissement propre des cristaux a été mesuré et on a calculé la chaleur de dissociation à partir de ce refroidissement et du coefficient de température de la pression de dissociation ; la valeur trouvée 10 k./cal. est très inférieure à l'énergie d'activation calculée pour la déshydratation soit 31 k./cal. et on cherche à expliquer cette valeur anormalement élevée par l'influence de la température sur la couche de transition. On montre que de faibles pressions de vapeur d'eau provoquent une accélération de la vitese de déshydratation.

La déshydratation d'hydrates salins par entraînement de l'eau au cours d'une distillation avec des liquides non miscibles à l'eau ; Tate F. G. H. et Warren L. A. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 1193-1200). — La méthode consiste à faire bouillir le sel hydraté, dans un liquide non miscible et plus léger que l'eau (benzène, heptane, cyclohexane, pétrole) ; l'eau cédée par le sel est entraînée et se dépose au fond d'une boule réfrigérée d'où le liquide non miscible retourne à la bouilloire ; on doit se limiter aux liquides bouillant entre 80 et 160° C. Les courbes de déshydratation de sept hydrates (sulfates) ont été déterminées et ont été trouvées peu différentes de celles que donnent d'autres méthodes ; on a été conduit à admettre l'existence d'hydrates mal définis qu'il est difficile de mettre en évidence par d'autres méthodes.

Investigations de cinétique radioactive sur la surface active des poudres cristallines. II.; IMRE L. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 751-758). — Extension de l'étude faite dans la première partie au cas du sulfate de plomb, et discussion relative à l'application de la méthode aux recristallisations rapides. La quantité incorporée est représentée en fonction du temps à l'aide de deux exponentielles différentes.

Vitesse d'oxydation de l'oxyde cobalteux en oxyde salin; CHAUVENET G. (*C. R.*, 1939, **209**, 886-887). — L'oxydation de CoO en Co_3O_4 suit, comme la transformation du métal en oxyde, une loi parabolique, sous réserve d'un certain infléchissement des courbes dû sans doute à la diminution de la surface réactionnelle. L'énergie d'activation est de 23.950 cal.

Contribution à l'étude du mécanisme de la combustion du méthane; COPPENS L. (*Bull. Acad. Roy. Belg.*, 1939, **25**, 530-535). — Etude spectrographique de la combustion lente et incomplète de CH_4. Le spectre obtenu montre de façon irréfutable la formation intermédiaire d'aldéhyde formique. D'autre part, la répétition de l'expérience sans addition d'O_2 montre que H_2 recueilli dans les gaz de combustion ne provient pas de la pyrolyse de CH_4, mais probablement de la dissociation des produits intermédiaires de la combustion.

Combustion des hydrocarbures aromatiques et alicycliques III. Inflammation et flammes froides caractéristiques; BURGOYNE J. H., TANG T. L. et NEWITT D. M. (*Proc. Roy. Soc. London A.*, 1940, **174**, 379-393). — On a étudié 11 hydrocarbures et les précédentes conclusions sur leur réactivité relative vis-à-vis de O_2 sont confirmées. Tandis que le benzène, le toluène et l'éthylbenzène ont des courbes d'inflammation uniformes dans les conditions expérimentales de pression, les autres ont tous des systèmes à basse température d'inflammation et, sauf dans le cas du *p*-xylène, il y a propagation de flammes froides. Le cyclohexane se présente comme une paraffine mais le tétrahydrobenzène bien que ressemblant beaucoup aux oléfines, a des limites de flammes froides caractéristiques de la série aromatique. L'analyse chimique des produits finaux de combustion et de la flamme froide montre que ces deux types de réaction se ressemblent à la même température. Les systèmes à basse température des hydrocarbures aromatiques sont analogues à ceux des paraffines et les quelques différences paraissent provenir de la stabilité relative des produits intermédiaires correspondants. — **IV. Cinétique de la combustion lente du benzène et de ses dérivés monoalcoylés à basse température**; BURGOYNE J. H. (*Ibid.*, p. 394-409). — Etude faite entre 250 et 400° C. Comparaison avec les résultats précédemment obtenus au-dessus de 400°. Sauf pour le benzène lui-même l'oxydation résulte de la coexistence de deux réactions en chaîne comme dans le cas des hydrocarbures aliphatiques. L'un des processus est prépondérant jusquà 300° et l'autre au-dessus de 400°; entre ces deux températures il y a approximativement équivalence. La réaction à basse température conduit aux flammes froides et le mécanisme à haute température conduit à une inflammation thermique en chaînes. La cinétique montre que dans la zone intermédiaire la prédominance du processus d'initiation de flamme froide est partiellement due à l'augmentation de « l'ordre de réaction » et on suppose que le coefficient de température négatif est dû à l'interaction mutuelle de deux réactions en chaînes coexistantes.

L'ignition des gaz inflammables par des particules chaudes en mouvement; PATERSON S. (*Phil. Mag. and J. Science*, 1939, **28**, 1-23). — Etude de l'influence de la vitesse des surfaces chaudes par rapport aux gaz sur l'inflammation de ces derniers. Il y a une température d'inflammation minimum pour une taille donnée de sphère. Cette température est indépendante de la richesse du mélange gazeux et de la substance de la sphère. La vitesse critique d'inflammation est fonction de la température. On explique théoriquement les résultats principaux de ces expériences.

Mécanisme des réactions complexes. — Association de H et O_2; GUENTHER VON ELBE et LEWIS B. (*J. Chem. Physics.*, 1939, **7**, 710-718). — La cinétique de la limite supérieure d'explosion et la réaction non explosive thermiquement de H_2 et O_2 démontre uniquement la formation de HO_2 dans des collisions $H+O_2+M$, sa destruction sur les surfaces et son aptitude à propager des chaînes par réaction avec H_2 en phase gazeuse. Au-dessous de 500°, HO_2 cesse progressivement d'être un porteur de chaînes en phase gazeuse ; en supposant que ses réactions ultérieures sont hétérogènes et qu'elles compensent la self-neutralisation ainsi que la réaction avec H_2, la cinétique de la réaction H_2-O_2 photosensibilisée par Hg s'explique facilement. Le mécanisme de Bate est alors en désaccord avec l'hypothèse de la réaction thermique. Les résultats sur la photosynthèse de ClH inhibée par O_2 et l'influence de la concentration de H dans la réaction H_2-O_2 photosensibilisée par Hg indiquent qu'une fraction des associations de H et O_2 a lieu sous forme de collisions binaires. Un calcul de mécanique quantique selon Rosen montre que ce processus est possible, et ceci est en accord avec les résultats de la photooxydation de HI. On discute les réactions de HO_2 dans un mélange H_2,Cl_2,O_2 et ClH. Une récente confirmation de la réaction $HCO+O_2=HO_2+CO$ renforce le mécanisme proposé pour l'oxydation des aldéhydes et des hydrocarbures. Le coefficient de vitesse de la réaction :



$$H+O_2+H_2=HO_2+H_2 \text{ est } 0.81\times 10^{13}$$

$cm^6.\ mol^{-2}\ sec^{-1}$ à la température ordinaire. Avec O_2 comme 3ᵉ corps, ce coefficient diffère d'environ 1/3 de cette valeur et avec N_2 de 1/2. Le coefficient de vitesse de la réaction $H+O_2=HO_2$ est $0,74\times 10^8\ cm^3\ mol^{-1}\ sec^{-1}$ à la même température. La comparaison de cette valeur pour la réaction $H+O_2+H_2$ avec celle déduite de la limite explosive supérieure montre que cette réaction n'a probablement pas de coefficient de température, mais qu'un coefficient négatif n'est pas exclu.

Mécanisme de formation des oxydes d'azote dans l'explosion de mélanges combustibles II.; POLJAKOW M. V. et GENKINA R. I. (*Act. Phys. Chim. U. R. S. S.*, 1939, **11**, 443-452). — On examine l'influence de la pression et du diamètre du tube laboratoire sur la formation de NO dans l'explosion de mélanges $CH_4+O_2+N_2$.

L'explosion thermique du peroxyde diéthylique; HARRIS E. J. (*Proc. Roy. Soc. London A.*, 1940, **175**, 254-261). — Mesures plus poussées sur la pression critique d'explosion. Les conditions d'explosion sont en accord avec celles prévues par la théorie thermique. L'accroissement de conductivité provoqué par addition de H et He ne cause pas d'accroissement correspondant pour la pression critique, par suite d'un transfert d'énergie inefficace. L'azométhane et l'éthyl azide se comportent de même.

Quelques observations nouvelles sur l'hydrazine; BAMFORD C. H. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 1239-1246). — On montre que la vapeur d'hydrazine (à 100° C) explose sous l'effet d'une étincelle électrique;

les produits formés sont NH_3, N_2 et H_2, ce dernier étant probablement dû à une décomposition thermique de l'ammoniac. On fait une étude de la cinétique de l'explosion et de la décomposition de N_2H_4 dans un vase de quartz en présence de NO : il en résulte que le mécanisme primaire de la décomposition est probablement la formation de $2NH_2$.

Coefficient de température des réactions de préflamme et valeurs de choc des combustibles pour moteurs ; Sokolik A. S. (*Act. Phys. Chim. U. R. S. S.*, 1939, **11**, 379-402). — Méthode basée sur les deux relations existant entre le temps de retard et la température pour les deux zones de température basse et haute ; il y a accord avec les conclusions de Tizard et Pye en ce que la tendance au choc est en liaison avec la diminution de ce coefficient, sans affirmer pour cela que la détonation et l'inflammation spontanée ne sont qu'un seul et même phénomène dans la zone de basse température. On établit la relation entre le taux de compression critique et ce coefficient de température. Le coefficient de température ne doit pas être confondu avec l'énergie d'activation mais considéré comme le coefficient de température moyen d'un processus d'oxydation complexe. Il s'ensuit que la diminution du coefficient de température n'impose pas une diminution de l'énergie d'activation mais une plus rapide accélération avec la température de la vitesse de la réaction résultant de la destruction des produits actifs par rapport à celle de formation de ces produits. — **VI. Décomposition explosive du cyclopentadiène ;** Raistrick B., Sapiro R. H. et Newitt D. M. (*Ibid.*, p. 1770-1773). — La carbonisation du cyclopentadiène sous pression a été étudiée en examinant l'influence de la pression sur la température, du diamètre du tube, de sa nature et de la présence d'un diluant. Ceux-ci provoquent en général une augmentation progressive de la pression critique de carbonisation par augmentation de la dilution. Les principaux produits, gaz et résidu carboné ont été étudiés et on discute de la structure de ce dernier.

Explosion de l'éthylazide en présence d'éther diéthylique ; Rice O. K. et Campbell H. C. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 700-799). — Comparaison des résultats avec ceux fournis avec l'éthylazide pur. On calcule la chaleur de réaction à partir des périodes d'induction, et on pense pouvoir affirmer bientôt que l'on a une explosion thermique. La chaleur trouvée semble en accord avec les résultats thermochimiques. La méthode de calcul est appliquée aux résultats de Appin, Chariton et Todes sur le nitrate de méthyle. Dans ce cas la chaleur de réaction trouvée à partir de l'explosion n'est pas en accord avec les résultats thermochimiques et on en conclut que l'explosion du nitrate de méthyle n'est pas thermique.

Spectres d'émission des flammes d'hydrocarbures ; Smith E. C. W. (*Proc. Roy. Soc. A.*, 1940, **174**, 110-125), — Etude des flammes stationnaires et explosives de C_2H_4 et d'air, air enrichi et O_2 et des flammes explosives de propane dans l'air, examen chimique des produits condensables. Détermination des limites explosives. On suppose que le dépôt de carbone observé aux pressions supérieures à une certaine valeur critique (pour les mélanges de C_2H_4) est dû à la polymérisation des molécules C_2. Il semble que les régions de « flamme verte » observées par Townend et Chamberlain (*Proc. Roy. Soc. A*, 1937, **158**, 415) et par Townend et Hiseh (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 332) pour divers éthers et hydrocarbures sont déterminées par la stabilité des mêmes espèces. On suppose enfin que les « bandes de flammes de l'éthylène » sont probablement émises par une molécule isomère du formaldéhyde HC.OH.

Activation chimique par transformation radioactive isomère ; la réaction de ^{80}Br (demi-vie 18 min,) avec le tétrachlorure de carbone ; Willard J. E. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 256-261). — La transformation radioactive de ^{80}Br (4 heure, 4) en ^{80}Br (18 minutes) active le brome de telle manière qu'elle le rend capable de réagir avec Cl_4C ; on a des preuves de cette réaction dans les courbes de diminution et d'augmentation d'activité. Des expériences faites sur une large échelle de température montrent que la réaction est indépendante de la température et que son rendement est en phase solide environ le 1/3 de ce qu'il est en phase liquide. On constate également que ce sont seulement les atomes ^{80}Br (18 minutes) produits par l'émission d'un électron de conversion, qui entrent en réaction, Il semble d'après ces nouveaux travaux que l'énergie de rebondissement est insuffisante pour rendre compte de l'activation chimique par la transformation radioactive isomère du brome.

Réaction de l'hydrogène atomique avec l'hydrazine ; Birse E. A. B. et Melville H. W. (*Proc. Roy. Soc. London A.*, 1940, **175**, 164-186). — L'importance de la réaction de l'hydrogène atomique sur l'hydrazine a été comparée entre 20 et 200°C avec celle de la conversion du para hydrogène sensibilisé par H atomique. On emploie une méthode statique, les atomes H étant produits par des atomes de Hg excités. L'énergie d'activation est très voisine de celle de la conversion para-hydrogène soit 7 k cal. et le facteur stérique est 10^{-2}. Ces résultats montrent que l'hydrazine n'est pas responsable de la basse concentration en atomes d'H dans la photolyse de l'ammoniac comme on l'a supposé jusqu'à maintenant. Bien que les atomes d'hydrogène réagissent très efficacement avec l'hydrazine, le quantum d'efficacité de la réaction est 0,4 alors qu'on espérait 2. On montre aussi que l'hydrazine en se décomposant convertit le parahydrogène, on en déduit que la décomposition primaire est représentée par $N_2H_4 + h\nu = N_2H_3 + H$. Le quantum d'efficacité de la décomposition sensibilisée par le Hg de l'hydrazine est 0,37. Description d'une nouvelle méthode d'analyse du mélange ternaire $p.H_2 - nH_2 - N_2$ basée sur la précédente propriété de l'hydrazine.

Processus d'activation et nature des centres actifs dans l'hydrogénation électrocatalytique ; Monblanova W. W., Kobosev N. I. et Phillippovich P. S. (*Act. Phys. Chim. U. R. S, S.*, 1939, **11**, 317-342). — Etude de l'influence des poisons catalytiques (As, Hg) sur l'hydrogénation électrocatalytique de l'acide cinnamique avec des cathodes à haute et basse surtension d'hydrogène. L'empoisonnement a lieu soit en introduisant les poisons dans la solution ou en déposant de fines couches sur les cathodes. Les poisons désactivent les métaux à haute surtension et activent ceux à basse surtension. Ceci peut s'expliquer à l'aide du changement d'énergie dans l'adsorption due à l'empoisonnement de l'atome H par la cathode. On montre que l'activité électrocatalytique et la surtension d'H sont réduites sur une cathode de Pb par action de As_2O_3 L'influence des poisons atteint son maximum à une certaine concentration et ceci sert à calculer à l'aide de la théorie de Kobosev le nombre d'atomes dans un ensemble actif. Ce nombre est 2 dans le cas de l'hydrogénation de l'acide cinnamique, et au contraire de ce qui a lieu avec la catalyse normale les centres actifs se présentent comme des taches à potentiel d'adsorption réduit. On montre que le processus de réduction électrolytique est moins activé si le poison est adsorbé par la cathode. L'empoisonnement comparatif du platine et du platine platiné montre que leur polarisation de surface est sensiblement la même. Ceci est en contradiction avec les conceptions de Bowden-Rideal,

Erdey-Gruz et autres auteurs et la base expérimentale des théories purement électrostatiques sur la surtension devient sujette à caution.

Activation chimique par ionisation gazeuse; LIND S. C. (*J. Chem., Physics*, 1939, **7**, 790-794). — On cherche à comparer l'ionisation et l'activation chimique, et on montre que si certaines réactions sous l'action des rayons α sont dues à la formation d'atomes libres, d'autres comme la polymérisation de C_2H_2 ou la réduction de CO_2 ou de CO par H_2 semblent bien être dues à la formation d'ions. Parfois les deux mécanismes interviennent simultanément (synthèse de BrH). Une discussion (Eyring, Hirschfelder) suit.

Fluorescence de la vapeur de glyoxal; THOMPSON H. W. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 855). — Le spectre d'absorption de la vapeur de glyoxal présente deux systèmes de bandes entre 4600 et 3400 Å (à structure très fine) et entre 3200 et 2300 Å (prédissociation). La fluorescence excitée par 3600 à 4400 Å révèle un système de bandes étroites entre 4200 et 5200 Å. On admet pour la molécule une forme *trans* analogue à celle trouvée pour le butadiène.

Luminescence des substances soumises à l'excitation par la flamme (addendum à l'article présenté à la discussion générale sur la luminescence en septembre 1938); MINCHIN L. T. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 505-506). — Résumé des articles de Tiede et divers collaborateurs parus de 1920 à 1925.

Oxydation catalytique de H_2 par le platine. Recherches sur la chimiluminescence et l'ionisation; POTVIN R. et OUELLET C. (*J. phys. Chem.*, 1940, **44**, 235-246). — Etude de la réaction $H_2 + 1/2\, O_2 \rightarrow OH_2$ catalysée par un filament de platine (schéma de l'appareillage) sous des pressions de l'ordre de 10 mm. de mercure et entre 80 et 170° C, établissement des courbes de vitesse. Le comptage de l'émission ultraviolette montre que, si elle a lieu, elle est inférieure à un photon par 10^8 molécules réagissantes. L'émission d'électricité négative par le filament est dû à un effet thermionique localisé, celle positive est indépendante de la réaction et a lieu vers 340° C où a lieu une adsorption de O_2.

Sur le rayonnement mitogénétique accompagnant la neutralisation des acides et des bases fortes; RABINERSON A. et WLADIMIRSKAYA M. (*Acta Phys. Chim. U.R.S.S.*, 1939, **11**, 403-408). — Le spectre du rayonnement mitogénétique provenant de la neutralisation de solutions *n* de HONa et ClH coïncide presque avec celui obtenu avec le glycocolle irradié additionné de ClH. Avec les solutions 5 *n* le spectre est moins riche. On suppose que l'énergie dégagée lors de l'interaction des molécules d'oxyde de Na non hydratées et de ClH, présente dans la solution en faible quantité suffit pour exciter les ions Na^- et Cl' à un niveau tel que le retour au niveau inférieur soit accompagné d'émission de rayonnement. En filtrant, avec une solution saturée de ClNa, le rayonnement provenant de la neutralisation des solutions normales, la plupart des bandes sont absorbées, ce qui explique la réduction du spectre de neutralisation des solutions 5 *n* de ClH et de HONa dans lesquelles le rayonnement est absorbé par une solution concentrée de ClNa.

Réactions entre radicaux méthyle; TAYLOR H. A. et BURTON M. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 675-682). — Examen des réactions des radicaux entre eux et avec des molécules d'hydrogène. On montre que les radicaux se combinent seulement lors de collisions triples dont l'énergie d'activation peut atteindre 22 k./cal., et qu'ils interviennent difficilement dans des réactions doubles avec des molécules H_2. Un grand nombre de radicaux placés dans une atmosphère contenant un fort pourcentage d'H_2 disparaissent probablement à la faveur de la réaction $CH_3 + H_2 + CH_3 \rightarrow 2\, CH_4$ dont l'énergie d'activation est 9 ± 2 k./cal. La réaction $CH_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + H$ est responsable de la disparition d'au plus $1/10^4$ radicaux, l'énergie d'activation étant voisine de 19 k./cal.

Action des radicaux organiques sur le p-hydrogène; SCHWAB G. M. et AGLIARDI N. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 95-98). — Etude du *m.m'*-biphénylène-bis-diphénylméthyl et du tétra-phényl-*p*-xylylène en ce qui concerne leur caractère de biradicaux. De ses essais l'auteur conclut que, au point de vue chimique, l'éloignement dans l'espace des valences libres augmente le caractère biradical.

Radicaux libres dans la pyrolyse de l'aldéhyde éthylique; BURTON M., RICCI J. E. et DAVIS T. W. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 265-267). — Les auteurs ont modifié la méthode de Leighton et Mortensen au moyen de laquelle ils décèlent la formation de radicaux alcoyles libres par le transport de la radioactivité (due au Ra-D) d'un miroir de Pb radioactif de Paneth sur lequel les radicaux passent. La modification porte sur la manière dont on recueille RaD transporté. On peut alors déceler de faibles concentrations de radicaux libres. On a constaté aussi la formation de radicaux libres de CH_3CHO à 500°.

Influence de la température sur la prédissociation des molécules photoactivées d'acétaldéhyde; ROLLEFSON G. K. et GRAHAME D. C. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 775-781). — La production des radicaux libres par absorption de lumière est évaluée d'après le rendement quantique γ de la photolyse de CH_3COH entre 20 et 350° C. Aux hautes températures, γ_1 (pour $\lambda_1 = 3132$ Å) est 30 0/0 plus élevé que γ_2 (pour $\lambda_2 = 2652$ Å); les pentes des courbes log γ-log 1/T sont alors les mêmes. Quand la température diminue, γ_1 diminue par rapport à γ_2, devient égal à γ_2 vers 100° C, puis le surpasse de plus en plus. La fluorescence excitée par λ_1 apparaît dès que la température est inférieure à 150° C, avec une intensité qui croît à peu près comme la dissociation décroît. Aucune fluorescence n'est excitée par λ_2. Ces faits sont expliqués en admettant que la courbe de dissociation sous λ_2 est normale et serait suivie avec λ_1, s'il n'intervenait pas une prédissociation, due à un appoint d'énergie de vibration thermique. On admet également que la molécule CH_3COH atteint des états électroniques différents quand elle est excitée par λ_2 ou λ_1. Une discussion suit où des explications différentes proposées par Noyes, Burton et d'autres, sont réfutées par l'auteur.

Décomposition catalytique de l'ion azodicarbonate; KING C. V. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 379-385). — La décomposition de l'ion azodicarbonate $N_2(COO)_2^=$ en N_2, N_2H_4 et CO_2 ou $CO_3^=$ est extrêmement sensible à la catalyse acide générale. Elle est catalysée par OH_2, par H^+ et les autres acides selon l'équation :

$$dx/dt = C_{N_2(COO)_2} = (k_1\, C_{H_3O^+} + k_2\, C_{H_2O} + k_3\, C_{AH} + \ldots)$$

mais cette équation n'explique pas complètement le mécanisme ; car la catalyse moléculaire par le saccharose (et probablement par les autres acides faibles) est diminuée par les bases (OH^-, ion sucrate, etc...). Les constantes de catalyse moléculaire ainsi déterminées sont en accord avec l'équation de Brönsted :

$$k_m/p = G\,(q/p\,K^o_A)^x$$

dans laquelle $G = 7{,}40 \times 10^8$ et $x = 0{,}86$. Cette valeur de G est la plus élevée qu'on ait trouvé pour une catalyse acide. La valeur de x est semblable à celle que l'on a calculée dans d'autres cas.

Catalyse par les acides et par les bases de la dépolymérisation du glycolaldéhyde dimère ; Bell R. P. et Hirst J. P. H. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1777-1780). — On utilise une nouvelle forme de microdilatomètre permettant d'opérer avec environ 1 cm³ de liquide et d'apprécier des variations de volume de 0,2 mm³. La réaction est catalysée par les acides et les bases et ressemble de façon générale à celle de la dihydroxyacétone.

Catalyse acide dans les solvants non aqueux VIII. Réarrangement de la N-chloracétanilide en solution dans le chlorobenzène à 100° ; Bell R. P. et Danckwerts P. V. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1774-1776). — La transformation catalytique de la N-chloracétanilide en *o*- et *p*-chloroacétanilides a été étudiée à 100° dans des solutions d'acides carboxyliques dans le chlorobenzène. Comparaison avec les transformations de la N-bromoacétanilide et N-iodoformanilide.

Catalyse par la bentonite métallisée ; Broughton G. (*J. phys. Chem.*, 1940, **44**, 180-184). — Mesure de l'activité catalytique pour les trois réactions suivantes : décomposition de O_2H_2, polymérisation du pinène et décomposition du 2-propanol, avec des catalyseurs formés de bentonite métallisée par Fe, Cu, Ni, Ca, Na. Le métal et l'argile agissent chacun pour leur part.

Influence du bromure mercurique sur l'hydrolyse des bromures alcoylés dans l'acétone ; Read D. R. et Taylor W. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1872-1878). — Le bromure mercurique, réactif électrophyllique exerce un effet accélérateur sur la réaction $AlcBr + OH_2 \rightarrow AlcOH + BrH$ (Nicolet et Stevens (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1928, **50**, 135) ; on montre que cet effet augmente en remontant les séries des bromures de méthyle, éthyle, isopropyle et butyle-tertiaire. Alors que les réactifs nucléophylliques provoquent une substitution à des vitesses rapidement décroissantes dans les mêmes séries on explique l'augmentation en supposant que l'eau est un réactif à la fois nucléo et électrophyllique.

Inhibition de l'hydrogénation de l'éthylène par l'oxyde nitrique ; Burnham H. D. et Pease R. M. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 453). — Détermination du temps après duquel 16 0/0 de C_2H_4 sont hydrogénés en présence de NO. Il y a inhibition certaine par ce gaz à 500 et 550° C. — **Inhibition de la polymérisation de l'éthylène par l'oxyde nitrique ;** (*Ibid.*). — La polymérisation de l'éthylène est inhibée par NO à 500°,

Influence relative des inhibiteurs sur l'adsorption et sur l'activité catalytique. II; Maxted E. B. et Evans H. C. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1750-1754). —

La signification de l'entropie d'activation dans les mécanismes catalytiques ; Stearn A. E., Johnston H. P. et Clark C. R. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 970-971). — Les variations de ΔS compensent fréquemment les variations de ΔH, de sorte que ΔF ($=\Delta H - T\Delta S$) reste presque constant. Moins ce mécanisme de compensation est efficace, plus l'action catalytique est considérable. Quelques brefs exemples illustrent ces remarques.

Réactions d'échange entre les isotopes de l'azote sur les surfaces de fer ou de tungstène ; Joris G. G. et Taylor H. L. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 893-898). — On étudie l'activité de Fe (catalyseur pour la synthèse de NH_3) et de W dans la réaction :



$$N_2^{30} + N_2^{28} \rightleftharpoons 2N_2^{29}$$

entre la température ambiante et 725° C (Fe) et 900° C (W). Contrairement à la réaction entre H_2 et D_2, la réaction ci-dessus est très lente, tout juste mesurable à 450° C. Elle est accélérée par la présence de H_2. Elle fait intervenir comme processus lent la rupture de liaisons de valence entre N adsorbés, ou la migration des N sur la surface, processus accélérés par la formation des liaisons N-H. Le coefficient de température de la réaction d'échange dans un mélange $N_2 : 3H_2$ est de 50 k./cal. Les résultats suggèrent que la vitesse de l'adsorption de N_2 sur le catalyseur au Fe à 450° C donne une mesure de l'adsorption activée.

Influence de l'acidité sur l'échange catalytique de l'hydrogène et de l'eau ; Bennett A. R. et Polanyi M. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 377-381). — Expériences d'échange entre l'hydrogène et l'eau effectuées à l'abri complet de l'air et avec des catalyseurs parfaitement exempts de poisons. Dans ces conditions on observe le même effet, que dans les conditions ordinaires, de l'acidité sur la vitesse de la réaction d'échange $H_2 + D_2 = 2HD$: la vitesse est plus faible dans une solution de HOK à $n/10$ que dans une solution normale de ClH. Ce ne sont donc pas les impuretés de HOK qui sont responsables de l'effet d'acidité observé, contrairement à ce qu'avaient cru Horiuti et Okamoto.

Réactions d'échange entre le deutérium et les halogénures d'hydrogène. I. Chlorure d'hydrogène ; Steiner H. et Rideal E. K. (*Proc. Roy. Soc. A.*, 1939, **173**, 503-531). — Les réactions thermiques d'échange entre les corps suivants ont été étudiées : deutérium et ClH, H_2 et chlorure de deutérium, parahydrogène et ClH. Le mécanisme de ces réactions peut être représenté par la superposition d'une réaction du type bimoléculaire $D_2 + ClH \rightarrow HD + ClD$ et d'une réaction atomique en chaîne initiée par les atomes dissociés. On trouve que la chaîne atomique procède selon la séquence $D + ClH \rightarrow HD + Cl$, $Cl + D_2 \rightarrow D + ClD$ alors que la réaction $D + ClH \rightarrow ClD + H$ n'intervient pas. Les énergies d'activation calculées d'après les résultats spectroscopiques par la méthode d'Eyring et Polanyi sont en accord avec les résultats expérimentaux du fait qu'ils montrent que ces mécanismes ne peuvent intervenir en même temps, ce qui peut s'expliquer par un faible coefficient de transmission. De plus on a obtenu les valeurs de vitesse de quelques réactions élémentaires et elles sont discutées par la théorie de l'état de transition. — **II. Bromure d'hydrogène ;** Steiner H. (*Ibid.*, p. 531-542). — Le mécanisme diffère considérablement du précédent. On ne trouve ni réaction bimoléculaire ni réaction atomique en chaîne qui soient responsables de l'échange, suivies alternativement des deux séquences possibles. Les diagrammes d'énergie potentielle sont tracés à partir des résultats spectroscopiques, l'accord avec les résultats expérimentaux est bon. La vitesse de la réaction $H + BrH \rightarrow H_2 + Br$ est discutée. La théorie de l'état de transition semble mieux expliquer que la théorie des collisions l'influence de la température sur cette vitesse.

Sur la théorie des gazogènes basée sur les lois de l'équilibre. (*Chaleur et Industrie*, 1939, **20**, 461-466, 501-510). — Continuation de la discussion signalée antérieurement sur la théorie des gazogènes. Reproduction du mémoire de Le Châtelier.

CHIMIE PHYSIQUE

CINÉTIQUE ET ÉQUILIBRES CHIMIQUES. THERMOCHIMIE

Cinétique des réactions d'échange. II. Bromures de n-propyle, isopropyle et isobutyle ; ELLIOTT G. A. et SUGDEN S. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1836-1838). — On utilise le brome radioactif comme indicateur et on opère en solution dans l'acétone aqueuse à 90 0/0 en volume. On trouve les énergies d'activation suivantes : *n*-propyl 18,12, isobutyl 20,21, isopropyl 22,94 kg./cal. Avec ce dernier corps non seulement l'énergie d'activation est élevée mais le diamètre effectif des collisions est exceptionnellement grand.

L'équilibre $OFe + H_2 = Fe + OH_2$ aux températures élevées inférieures au point de fusion du fer ; CHIPMAN J. et MARSHALL S. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 299-305). — Etude de l'équilibre Fe-OFe en présence de vapeur d'eau et de H_2 entre 1200 et 1515° C. Au-dessous du P. F. de OFe (1369°), les résultats obtenus et ceux de Emmett et Shultz peuvent être exprimés par une équation qui s'applique aux résultats de Jominy et Murphy : $\Sigma = -1653/T + 6,863$ dans laquelle Σ représente : $\log K + 1,897 \log T - 0,0001137\, T - 0,95\ (F_{\gamma}\text{-}F_{\alpha})/4,575\, T$ et où $K = P_{OH_2}/P_{H_2}$. Au-dessus du P. F. de Fe, la valeur de K est donnée par $\log K = 1583/T = 1,021$. La chaleur de fusion de OFe est 10.000 cal./mol. Les P. F. respectifs de Fe débarrassé de O_2 et de Fe saturé de O_2, sont 1535 et 1524° C.

Sur l'annotation dans les questions de thermodynamique chimique ; LANGE E. (*Koll. Z.*, 1939, **88**, 89-96).

Calculs numériques des fonctions énergétiques; HARMAN R. A. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 1141-1156). — Calculs numériques relatifs aux cas décrits dans un article précédent (cf., **C. P.** 24).

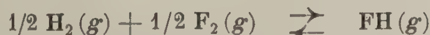
Propriétés thermodynamiques de l'acide fluorhydrique et du fluor déduites des données spectroscopiques ; MURPHY G. M. et VANCE J. E. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 806-810). — Calcul de l'entropie, de l'énergie libre et de la chaleur spécifique des molécules diatomique FH et F_2, entre 298,1 et 2000° K, à partir des données spectroscopiques. L'énergie libre est donnée en fonction de la température par

$$-(F^o - H_0^o)/T = a/T + b \log T + cT + dT^2 + i$$

avec les valeurs suivantes des constantes :

	FH	F_2
$a =$	4,1838	175,5572
$b =$	15,9666	16,7976
$c =$	$-0,9207\ 10^{-4}$	$11,017\ 10^{-4}$
$d =$	$7,76\ 10^{-8}$	$-12,61\ 10^{-8}$
$i =$	$-4,8676$	$-0,9780$

Pour la molécule F_2, le spectre, inconnu, est déduit des distances interatomiques et de l'application de la règle de Badger, en supposant un oscillateur harmonique rotateur rigide. De ces résultats on calcule $\Delta H_0^0 = -64410$ pour la réaction



$$1/2\ H_2(g) + 1/2\ F_2(g) \rightleftarrows FH(g)$$

et $\Delta H_0^0 = 63300$ pour la réaction



$$F_2 \rightleftarrows 2F$$

Chaleur de formation du sulfure manganeux vert et du chlorure manganeux anhydre ; KÖNNEKER A. et BILTZ W. (*Z. anorg. Chem.*, 1939, **242**, 225-228).

Sur la variation, à température constante et en fonction de la concentration, de la chaleur différentielle de dissolution de quelques corps organiques normaux dans leurs solutions aqueuses étendues ; PERREU J. (*C. R.*, 1940, **210**, 293-295). — On a mesuré au calorimètre de Berthelot les chaleurs de dissolution différentielles de l'urée, de l'acétamide, de la mannite, du glucose, du saccharose, du glycol et de la glycérine dans leurs solutions aqueuses étendues. Les variations spécifiques de ces grandeurs, pour un même changement de concentration moléculaire, sont les mêmes en valeur absolue pour les substances normales, c'est-à-dire ne subissant ni condensation ni décomposition. Il s'ensuit qu'on peut déterminer la masse moléculaire de ces corps à partir de leurs chaleurs différentielles de dissolution.

Chaleurs spécifiques aux basses températures de l'oxyde de tantale et du carbure de tantale ; KELLEY K. K. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 818-819). — Détermination, au moyen de l'appareil et de la méthode décrits précédemment (*Ibid.*, 1928, **50**. 1875 et 1930, **52**, 2296), des chaleurs spécifiques de Ta_2O_5 et de CTa entre 53° et 298°,1 K. Les entropies ont été calculées pour les deux substances et sont respectivement $S_{298,1} = 34,2 \pm 0,4$ et $S_{298,1} = 10,1 \pm 0,1$. L'énergie libre de formation de Ta_2O_5 à partir de ses éléments est $\Delta F^0_{298,1} = -473700$.

Capacité calorifique et entropie, chaleurs de fusion et de vaporisation, tension de vapeur du chlorure de méthyle ; MESSERLY G. H. et ASTON J. G. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 886-890). — Les auteurs ont déterminé la capacité calorifique de $ClCH_3$ de 12° K au P. Eb. Les P. F. et les P. Eb. de $ClCH_3$ sont respectivement 175,44 et 248,94° K (0° C = 273,16° K). On a trouvé pour la chaleur de fusion la valeur 1537 cal./mol. et au P. Eb. pour la chaleur de vaporisation 5147 cal./mol. La tension de vapeur de $ClCH_3$ est représentée entre le point triple et le P. Eb. par l'équation :

$$\log_{10} P_{mm} = -(1822,60/T) - 9,287119 \log_{10} T + 0,00555556\, T + 31,07167.$$

Le point triple correspond à une pression de 6,57 mm. intern. Hg. L'entropie de $ClCH_3$ à l'état de gaz idéal, d'après des données calorimétriques est 54,27 u. e. à 284,94° K et 55,94 u. e. à 298,16° K. Les valeurs de cette grandeur, calculées d'après des données spectroscopiques et moléculaires sont respectivement 54,31 et 55,98 u. e.

Equilibre des systèmes d'hydrocarbures à deux phases, gaz-liquide; IV. Méthane et heptane; BOOMER E. H., JOHNSON C. A. et PIERCEY A. G. A. (*Canad. J. Research*, 1938, **16**, 396-410). — On a déterminé pour des températures de 25, 55 et 85° C. et des pressions de 35 à 250 atm. les densités et les compositions des deux phases dans le système en équilibre méthane-*n*-heptane. On indique les pressions critiques de miscibilité complète et on discute les propriétés du système. On a étudié de même le système azote-*n*-

heptane à 25° et 115° C. sous 100,9 atm., et le système gaz naturel de Viking-heptanes impurs à 25°. Enfin on a comparé entre eux les trois systèmes formés par le méthane avec le pentane, l'hexane et l'heptane.

Effet de la compression sur les systèmes homogènes éthylène et air-éthylène dans la région critique; Mc Intosh R. L., Dacey J. R. et Maass O. (*Canad. J. Research*, 1939, **17 B**, 231-240). — On a étudié l'effet de la compression, dû à l'expansion thermique, sur la densité des systèmes éthylène et air-éthylène. On discute la relation de ces expériences avec les phénomènes critiques, et suggère une explication basée sur l'hypothèse d'une dispersion mutuelle des deux phases.

Le système SiO_2-B_2O_3-OPb; Geller R. F. et Bunting E. N. (*J. Research N. B. S.*, 1939, **23**, 275-283). — Le système a été étudié par fusion en capsule de Pt chauffée électriquement, trempe à l'air ou dans Cl_4C, et examen des propriétés optiques, indices de réfraction et de diffraction des rayons X. Plus de 90 0/0 du système correspondent aux domaines de SiO_2 et de $2\,B_2O_3.OPb$ et la majeure partie de ces domaines s'étend dans la région des liquides non miscibles. On n'a trouvé qu'un seul composé ternaire, de formule $SiO_2.B_2O_3.5\,OPb$, cristaux prismatiques orthorhombiques, fondant mal à 551° en donnant $SiO_2.2\,OPb$ et du liquide ; la formule de ce composé et l'extension de l'aire à deux liquides rapprochent le système du système $SiO_2.B_2O_3.OCa$. On trouve l'eutectique fondant le plus bas à 484° ; il a pour composition 84,5 0/0 OPb, 11 0/0 B_2O_3, et 4,5 0/0 SiO_2. (Texte en anglais.).

Sur le système iodure mercurique, iodure de rubidium et eau; Pernot M. (*C. R.*, 1940, **210**, 603-605). — Le diagramme du système a été établi par la méthode des solubilités à *T* constante et la composition des iodomercurates a été déterminée par la méthode des restes. On a obtenu deux sels doubles ; $I_2Hg.\ IRb.\ OH_2$, analogue à l'iodomercurate de K et $3\,I_2Hg.\ 5\,IRb.\ OH_2$, d'un type non signalé encore parmi les iodomercurates alcalins.

Polyiodures solides de rubidium; Foote H. W. et Fleischer M. (*J. phys. Chem.*, 1940, **44**, 633-640). — Etude à 6 et 25° C des systèmes toluène-I-IRb et benzène-I_2-IRb. Dans le système avec le toluène le seul composé stable à ces deux températures est I_3Rb. Avec le benzène on obtient les deux composés ternaires suivants : $I_7Rb, 4\,C_6H_6$ et $I_8Rb, 4\,C_6H_6$, stables aux deux températures étudiées. On calcule la pression de dissociation à 6° et 25° C de I_3Rb.

Composés d'addition de l'iode avec les bromures et les thiocyanates alcalins; Foote H. W. et Fleischer M. (*J. phys. Chem.*, 1940, **44**, 640-646). — Etude, à 60° C, de différents systèmes composés d'iode, bromure ou thiocyanate alcalins et benzène ou toluène. BrNa, BrK, BrAm, BrTl, SCNNa, $SCNNH_4$ ne forment pas de composés avec I_2. Avec Cs on obtient $BrCsI_2$ et avec SCNK on obtient $SCNK.\ 6\,I.\ 4\,C_6H_6$. On calcule la pression de dissociation de $BrCsI_2$.

Le système SO_4Ag_2-$(SO_4)_3Al_2$-OH_2; Addlestone J. A., Marsh L. R. et Hall G. C. (*J. phys. Chem.*, 1940, **44**, 256-259). — Reprise de l'étude de ce système en raison des contradictions existant à son égard. Tracé des courbes isothermes à 0° C, 25° C et 45° C. Les phases solides existant à ces températures sont SO_4Ag_2 et $(SO_4)Al_2, 18\,OH_2$; on n'a pas constaté de formation d'alun comme phase solide.

Systèmes ternaires. XXIV. Quelques solutions solides d'aluns à 25°; Hill A. E., Smith N. O. et Ricci J. E. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 858-866). — On a étudié à 25° C le système ternaire SO_4Tl_2-$(SO_4)_3Al_2$-OH_2 à 25° ; on trouve que l'isotherme est constituée par les trois courbes de solubilité de SO_4Tl_2, $(SO_4)_3Al_2.SO_4Tl_2.24\,OH_2$ et $(SO_4)_3Al_2, n\,OH_2$ (*n* étant probablement égal à 17. On a étudié également les isothermes à 25° des systèmes ternaires constitués par OH_2 d'une part et les couples d'aluns suivants : aluminium-thallium et aluminium-ammonium, aluminium-thallium et aluminium-potassium, ammonium-chrome et potassium-chrome. On a trouvé pour les 3 couples, une série complète de solutions solides et on a montré qu'elles appartenaient à la classe I de Roozeboom. On a étudié à 25° la portion du système quaternaire alun de fer et d'ammonium-alun de potassium et d'aluminium-eau dont les compositions totales peuvent être exprimées en fonction de $(SO_4)_2NH_4.Fe$, $(SO_4)_2KAl$ et OH_2. Lorsque la concentration de $(SO_4)_2KAl$ par rapport à celle de $(SO_4)_2NH_4Fe$ est grande, le comportement devient celui d'un système à plus de 4 constituants, à cause d'une hydrolyse légère ; tous les solides quaternaires sont, cependant, des solutions solide d'aluns.

Les systèmes ternaires : éthylène-glycol-CO_3K_2-OH_2 et dioxane CO_3K_2-OH_2; Kobe K. A. et Strong Jr. J. P. (*J. phys. Chem.*, 1940, **44**, 629-635). — Détermination des solubilités du système glycol-CO_3K_2-OH_2 à 25 et 40° C. La phase liquide reste homogène pour toutes les compositions à ces températures. Pour le système dioxane-CO_3K_2-OH_2 à 0°,25 et 40° C, il se forme deux phases liquides. Résultats numériques. On a essayé 31 électrolytes dans le but de séparer par effet de sel le glycol ou le dioxane ; aucun résultat positif avec le glycol, mais avec le dioxane 16 de ces sels conviennent.

Le système ternaire : alcool isopropylique, toluène, eau à 25°; Washburn E. R. et Beguin A. E. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 579-581). — Etude de la solubilité dans l'eau à 25° des mélanges d'alcool isopropylique et de toluène ; on donne le diagramme ternaire correspondant. On a déterminé les indices de réfraction des solutions saturées et on a cherché les valeurs des coefficients de partage de l'alcool isopropylique entre le toluène et l'eau à 25°. On compare ce système ternaire aux systèmes analogues contenant soit du méthanol, soit de l'éthanol à la place de l'alcool isopropylique.

Chaleurs de dissolution, chaleurs de formation, chaleurs spécifiques et diagrammes d'équilibre de certains composés moléculaires ; Campbell A. N. et Campbell A. J. R. (*J. amer. Chem.*, *Soc*,, 1940, **62**, 291-297). — Etude des systèmes phénol-urée, phénol-*p*-toluidine, β-naphtylamine-*p*-nitrosodiméthylaniline, acide salicylique-acétamide. Les auteurs ont déterminé la chaleur de dissolution et la chaleur spécifique des constituants de ces systèmes et de leurs composés moléculaires et ils ont établi le diagramme de solubilité dans l'eau de l'urée-phénol et de l'acide salicylique-acétamide. On a étudié les diagrammes d'équilibre des systèmes phénol-urée-eau et acide salicylique-acétamide-eau à 20° ; dans l'un et l'autre cas, le composé moléculaire est stable à la température ordinaire.

Le système quaternaire OCa-O_3Al_2-SO_4Ca-OH_2 à 25°C; Jones F. E. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 1484-1509). — Le sulfoaluminate de calcium se forme pendant la prise du ciment de Portland et par l'action de l'eau sulfatée sur celui-ci. L'étude du système quaternaire ci-dessus a été entreprise pour

élucider les conditions de la formation du sulfoaluminate. On a considéré le système comme formé de paires salines réciproques. Seule la forme la plus riche en sulfate du sulfoaluminate a été mise en évidence. Ce composé est soluble d'une manière non congruente dans l'eau et les solutions diluées de chaux et de sulfate de calcium. Au-dessus d'une certaine concentration en SO_4Ca il est stable, mais dans les solutions de chaux il n'est soluble d'une manière congruente que dans un domaine étroit de concentrations. Les courbes données par divers auteurs pour les concentrations des solutions obtenues en agitant $3OCa$-Al_2O_3-$3SO_4Ca$-$32OH_2$ avec de la chaux et SO_4Ca en solution, apparaissent formées de la courbe limite de ($3OCa$-Al_2O_3-$3SO_4Ca$-$32OH_2$-Al_2O_3 aqueux-), et de la section du domaine : $3OCa$-Al_2O_3-$3SO_4Ca$-$32OH_2$. Discussion relative à la portée pratique des résultats sur l'attaque du ciment par l'eau sulfatée.

PHOTOCHIMIE. PHOTOGRAPHIE.

L'oxydation photochimique de l'hydrogène; SMITH H. A. et NAPRAVNIK A. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 385-393). — Les auteurs ont étudié l'oxydation photochimique de l'hydrogène en exposant des mélanges de O_2 et H_2 à la température ordinaire à de la lumière de λ 1719-1725 Å. La pression totale du mélange entrant en réaction varie de 1140 à 95 mm. En général, lorsqu'on augmente la teneur en O_2, les rendements quantiques en O_3 augmentent, tandis que ceux de O_2H_2 et OH_2 diminuent. Une diminution de la pression totale tend à augmenter les rendements en O_2H_2 et OH_2. Aux pressions de 190 mm. ou inférieures, la formation d'eau présente les caractéristiques d'une réaction de chaînes. Les coefficients de température pour la formation de chacun des produits ont été aussi étudiés entre 25 et 280°. La formation de O_3 a un coefficient de température négatif alors que ceux de OH_2 et O_2H_2 sont positifs. Pour une pression totale de 190 mm. et un mélange contenant 10/100 de O_2 et 90/100 de H_2, les coefficients de température pour la formation de OH_2 et O_2H_2 augmentent avec une grande rapidité aux températures supérieures à 230°. On propose un mécanisme expliquant les résultats expérimentaux de façon satisfaisante. Discussion de la relation entre la réaction photochimique directe et les réactions sensibilisées par le mercure et explosive.

Photolyse de l'ammoniac; BIRSE E. A. B. et MELVILLE H. W. (*Proc. Roy. Soc. London A.*, 1940, **175**, 187-207). — La faible et constante concentration des atomes d'hydrogène pendant la photodécomposition de l'ammoniac est due soit au fait que l'efficacité photochimique primaire est différente de 1, soit au fait que les atomes d'hydrogène sont déplacés avec une vitesse anormalement élevée. On montre en utilisant la conversion hydrogène-parahydrogène que l'ammoniac se décomposant n'a aucune influence sur la concentration stationnaire des atomes d'H et que cette basse concentration doit être due à l'inefficacité du processus primaire. Cette efficacité primaire est déterminée par une comparaison précise de la conversion hydrogène para-hydrogène sensibilisée par le Hg et par NH_3 on trouve 0,58. Des expériences semblables sont faites avec ND_3 : l'efficacité primaire est 0,28.

La photochimie de l'oxyde d'antimoine; COHN G. et GOODEVE C. F. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 433-440). — On a étudié la sensibilité photochimique et le spectre d'absorption des différentes formes cristallines ds Sb_2O_3. Toutes ne sont photochimiquement actives qu'en présence de quelque substance étrangère. Il y a deux types de réactions photochimiques, tous les deux conduisant à la formation d'antimoine métallique. L'eau agit d'une manière interne, en s'incorporant au cristal de Sb_2O_3; les autres substances agissent d'une manière externe.

Sur la photolyse de l'acide carbonique; BAUR E., GLOOR K. et KÜNZLER H. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 1038-1053). — De nouvelles recherches ont encore mis en évidence la production d'aldéhyde formique dans la photolyse de composés à carboxyles estérifiés, rhodamine 3 B, 3 G, chlorophylle, éosine. Elles ont permis en outre de passer de la photolyse de ces esters à celle de l'acide carbonique libre, pour lesquelles on a établi les conditions suivantes comme nécessaires : système à deux phases, présence d'un colorant photodynamique dans la phase non aqueuse, présence d'un carboxy-ester d'alcool supérieur insoluble dans l'eau dans la phase non aqueuse, présence d'un produit d'amorçage dans une ou dans les deux phases.

L'oxydation photochimique des solutions d'hydrocarbures; BOWEN E. J. et WILLIAMS A. H. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 765-771). — Le rendement de la fluorescence des hydrocarbures aromatiques en solution diluée ne dépend ordinairement que faiblement du solvant; cependant la fluorescence peut être affaiblie par la présence d'oxygène dissous ou de certaines autres substances; d'autre part les hydrocarbures s'oxydent quand leur solution oxygénée est exposée aux radiations qu'ils absorbent. L'auteur a comparé le rendement quantique de l'oxydation photochimique avec le rendement de la fluorescence et avec l'extinction de celle-ci. Les résultats montrent que dans certains cas l'oxydation et l'extinction sont dues à un même processus; dans d'autres, par contre, les phénomènes sont plus compliqués.

Les réactions de l'éthane photosensibilisé par le cadmium; STEACIE E. W. R. et POTVIN R. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 782-789). — Photosensibilisé par la radiation de résonance de Cd, C_2H_6 se décompose en donnant principalement H_2, CH_4, C_3H_8, un peu de C_4H_{10} et d'homologues supérieurs. Le processus primaire est la rupture d'une liaison C-H. probablement par le mécanisme :



$$Cd(^3P_1) + C_2H_6 = CdH + C_2H_5$$

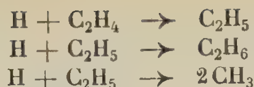
Les radicaux CH_3 formés vraisemblablement par



$$H + C_2H_5 = 2CH_3$$

se combinent ensuite à d'autres radicaux pour donner la série des carbures saturés. On discute la prédominance des divers produits de la réaction. Les décompositions photosensibilisées par Cd de C_3H_8 et C_4H_{10} se font suivant des processus analogues.

Réactions de l'éthylène photosensibilisé par le cadmium; STEACIE E. W. R. et POTVIN R. (*Canad. J. Ressearch*, 1940, **18 B**, 47-54). — Avec C_2H_4 seul, le rendement de la réaction est très bas, 0,01 environ; avec les mélanges C_2H_4-H_2 il monte à 0,5-0,7 selon les conditions. Les produits de la réaction sont CH_4 C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}, et autres carbures. On discute le mécanisme des réactions et le compare avec celui des réactions photosensibilisées par Hg. On en conclut qu'en présence de H_2 les étapes successives sont :



$$H + C_2H_4 \rightarrow C_2H_5$$
$$H + C_2H_5 \rightarrow C_2H_6$$
$$H + C_2H_5 \rightarrow 2\,CH_3$$

avec combinaison des radicaux, et réaction du type



$$C_2H_4 + C_2H_5 \rightarrow C_4H_9$$

Rupture de la liaison CONH par la lumière ultra-violette; CARPENTER D. C. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 289-291). — Etude des spectres d'absorption de l'anilide stéarique, de la benzylstéarylamine et de la β-phényléthylstéarylamine. Détermination des surfaces moléculaires lorsqu'on étale ces substances sur une solution aqueuse de ClH. On irradie ensuite les couches monomoléculaires obtenues par de la lumière λ 2483 et 2537 Å et on constate une photolyse de la liaison CONH. On a identifié les produits de réaction par des mesures de potentiel de films (acide stéarique), par colorimétrie (aniline) et en faisant des picrates cristallisés (benzylamine et β-phényléthylamine). Il est possible que les peptides et les protéines contenant des acides aminés dont les chaînes latérales absorbent la lumière puissent subir une rupture des liaisons CONH sur les chaînes latérales.

Oxydation photochimique de l'acide oxalique sensibilisé par l'ion ferrique; LIVINGSTON R. (*J. phys. Chem.*, 1940. **44**, 601-611). — Confirmation des résultats antérieurs d'Allmand, Webb et Young (*J. Chem Soc.*, 1929, 1518 et 1931, 3079) sur la photolyse de $(C_2O_4)_3Fe$ par la lumière monochromatique à la température ordinaire. Description de l'appareillage employé pour les mesures. La lumière rouge, et l'oxydation thermique de Fe^{++} par O_2 dans l'obscurité, n'induisent pas la réaction. Le rapport du nombre de molécules de $(C_2O_4)^-$ oxydées par le nombre total de quanta absorbés est de 0,87±0,04 pour l'oxydation sensibilisée par Fe et 0,44±0,02 pour la photolyse.

Fluorescence et cinétique photochimique des molécules polyatomiques en phase gazeuse; NOYES W. A. et HENRIQUES F. C. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 767-774). — Les auteurs étudient différents mécanismes d'excitation et d'extinction de la fluorescence et montrent que le mécanisme classique de Stern-Volmer semble être suivi dans des cas où le processus réel n'est cependant pas une simple absorption suivie de fluorescence et de désactivation par collisions. Pour les molécules polyatomiques, qui possèdent de nombreux niveaux de transition, l'examen spectroscopique ne permet pas toujours de fixer avec précision la nature des radicaux ou des molécules qui participent à l'émission. L'étude de l'influence de diverses variables sur l'intensité de la fluorescence donne fréquemment des renseignements précieux sur la durée de vie des molécules émettrices et la succession des réactions photochimiques impliquées dans le mécanisme de fluorescence. En phase gazeuse, les seuls cas de NO_2 et de CH_3COCH_3 ont fait l'objet de recherches expérimentales; ils sont cités et examinés à titre d'exemple.

Rendement relatif des longueurs d'onde de l'utra-violet actives pour l'activation du 7-déhydrocholestérol; BUNKER J. W. M., HARRO R. S. et MOSHER L. M. (*J. Amer. Chem., Soc.* 1940, **62**, 508-511). — Les auteurs ont étudié l'activation photochimique du 7-déhydrocholestérol dans l'éther par les λ monochromatiques suivantes : 2483, 2537, 2652, 2804 et 3025 Å; on trouve que le rendement est à peu près uniforme par quantum d'énergie appliqué. Sur la base quantique, on observe que l'activation par 2967 Å est sensiblement plus grande que par n'importe quelle autre λ examinée (sauf peut-être 2894 Å). L'activation par 2894 Å semble être intermédiaire entre celle de 2967 Å et les autres λ étudiées. On ne constate pas que l'irradiation du 7-déhydrocholestérol dans l'éther par 3130 Å confère à ce corps des propriétés antirachitiques. Au contraire, la radiation 2967 Å provoque l'activation antirachitique du 7-déhydrocholestérol, phénomène parallèle à celui que l'on contate lorsqu'on irradie par cette λ des rats rachitiques épilés; l'amélioration de leur état est en faveur de l'hypothèse selon laquelle le 7-déhydrocholestérol est un précurseur de la vitamine D dans la peau.

Oxydation thermique et photochimique des silanes chlorés; EMELÉUS H. J. et WELCH A. J. E. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1928-1937). — Mise au point de méthodes analytiques pour l'étude des mélanges de ClH, H et oxychlorures de Si formés lors de l'oxydation des silanes chlorés. La relation entre la température d'inflammation et la pression pour les mélanges de tri, di et monochlorosilanes avec O_2 montre une transition progressive depuis une réaction en chaînes dégénérées pour le trichlorosilane jusqu'à une réaction en chaînes ramifiées pour le monochlorosilane. La photoxydation de ces 3 substances a été étudiée analytiquement dans celle du trichlorosilane, un composé intermédiaire défini de formule $Si(OH)Cl_3$ a été isolé, il se décompose lentement à la température ordinaire avec dégagement en ClH. Une hydroxylation identique a lieu dans la photooxydation du di et du monochlorosilane.

Nombre de quanta nécessaires pour former l'image latente photographique, déterminé à partir de l'analyse mathématique de la courbe caractéristique; WEBB J. H. (*J. Opt. Soc. Amer.* 1939, **29**, 309). — En supposant que les grains de l'émulsion ont tous la même dimension et le même seuil de sensibilité, l'auteur obtient, en utilisant la formule de probabilité de Poisson, une relation entre le pourcentage de grains développables et l'éclairement reçu; dans cette relation intervient un seul paramètre, *r*, nombre minimum de quanta nécessaires pour rendre un seul grain développable. La comparaison avec les courbes caractéristiques obtenues expérimentalement indique que ce nombre de quanta est petit (1 à 4). On montre ensuite, par une étude graphique de l'équation de Poisson, pour de petites et de grandes valeurs de *r*, que cette conclusion n'est valable que si les grains ont tous la même sensibilité.

Nombre de quanta nécessaires pour former l'image latente photographique déterminé à partir de l'analyse mathématique de la courbe H et D; SELWYN E. W. H. (*J. Opt. Soc. Amer.*, 1939, **29**, 518). — En examinant des résultats de Toy à la lumière de l'analyse mathématique de Webb, on trouve que certaines émulsions dont les grains ont tous les mêmes dimensions seraient rendus développables par absorption d'une fraction de quanta : l'épaisseur de la couche ne pouvant être rendue responsable de la forme de la courbe H et D, il faut en conclure que les grains avaient des sensibilités non identiques.

Action de l'eau oxygénée sur la plaque photographique; BERTHOUD A. et CRUCHAUD M. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 909-912). — L'image latente, toujours assez faible, que forme O_2H_2 sur la plaque photographique présente de grandes analogies avec celle que produit la lumière. Cette action croît avec la concentration des ions OH', tandis qu'elle est fortement diminuée lorsqu'on traite le film par une solution de ClH ou de NO_3H; les ions Ag n'ont pas d'effet sensibilisateur

appréciable. Il est très vraisemblable que le phénomène résulte de la mise en liberté de germes d'Ag produits soit par réduction de particules d'oxyde existant en très petites quantités dans l'émulsion de gélatino-bromure, soit plus probablement par l'action directe de O_2H_2 sur le bromure selon la réaction :

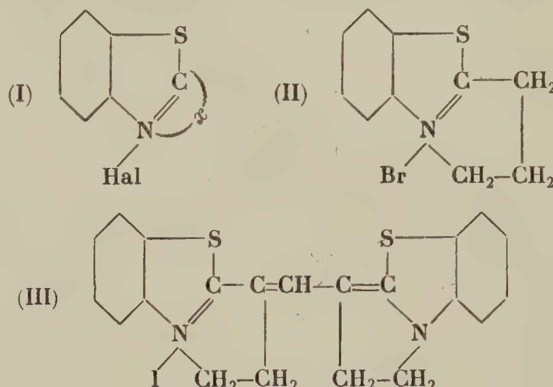


$$2BrAg + 2OH' + O_2H_2 \rightarrow 2Ag + 2OH_2 + 2Br' + O_2.$$

Action exercée par les métaux ordinaires sur la plaque photographique; REBOUL J. A. (*J. Phys.*, 1940, **1**, 56-62). — L'auteur indique les principaux résultats qu'il a obtenus dans une étude systématique de l'action exercée à distance par les métaux sur la plaque photographique (effet Russell) ; l'emploi de plaques particulièrement sensibles lui a permis de montrer que cet effet est général ; en outre l'étude au photomètre des impressions obtenues lui a donné le moyen d'exprimer quantitativement les résultats et de les discuter. Cette discussion montre que l'hypothèse de Russell, faisant uniquement intervenir une action de l'eau oxygénée produite par un processus strictement chimique au contact du métal et de l'air humide, est insuffisante pour expliquer toutes les particularités du phénomène. Cette explication doit être complétée par l'intervention du rayonnement très absorbable qu'émettent tous les métaux et dont l'auteur a antérieurement signalé l'existence.

Nouveau sensitomètre photographique; CADY W. M. (*J, Opt. Soc. Amer.*, 1939, **29**, 470). — Cet appareil repose sur l'emploi d'un écran découpé suivant un profil particulier; chaque point de l'émulsion reçoit un éclairement bien connu ; les éclairements peuvent varier dans le rapport de 1 à 2.000.

Sur un nouveau groupe de sensibilisateurs photographiques. II; DE SMET P. et SCHWARZ G. (*Natuurwetenschap. Tijds.*, 1939. **21**, 271-278). — On prépare de nouvelles bases azotées hétérocycliques de formule générale (I). Dans cette formule, x représente une chaîne de 2, 3 ou 4 groupes $-CH_2-$ simples ou substitués; le noyau benzothiazol peut y être remplacé par le benzoxazol, le naphtothiazol, le sélénothiazol, la quinoléine, etc... Ces nouvelles bases s'obtiennent par fixation des dihalogènes alcanes sur le N des bases azotées hétérocycliques méthylées en 2, suivie de cyclisation avec élimination d'hydracide. Ainsi le dibromoéthane donne avec le méthyl-2-benzothiazol le composé (II).



Cette réaction est générale et s'effectue facilement par simple ébullition à reflux. A partir de ces nouveaux composés on prépare selon les méthodes usuelles des colorants sensibilisateurs photographiques : cyanines, pseudocyanines, carbocyanines, styryles. Exemple : l'iodure de bis-diméthylène-1.7.1'.7'.thiocarbocyanine (III), maximum d'absorption : 565 mμ, maximum de sensibilisation : 9 autres exemples sont donnés.

Sensibilisation optique et adsorption des colorants par l'halogénure d'argent : l'état colorant adsorbé; DAVEY E. P. (*Trans. Faraday*, 1940, **36**, 323-329). — Les colorants à base de cyanine sont adsorbés sous deux formes différentes : l'isotherme d'adsorption présente souvent deux régions distinctes, l'une où l'adsorption croît rapidement avec la concentration du colorant, l'autre où elle croît moins vite. Les deux formes adsorbées ont des absorptions optiques différentes. On suppose que l'adsorption a lieu en partie à l'état de molécules isolées fixées à la surface par un atome d'azote, en partie à l'état de groupements également fixés par un atome d'azote. Discussion relative à ces hypothèses.

SOLUTIONS. MÉLANGES LIQUIDES

Contribution à l'étude de la pression osmotique, Influence des substances chimiquement indifférentes; DOBRY A. et OUANG CHU-HUIM (*J. Chim. Phys.*, 1939, **36**, 296-325). La loi de Van't Hoff sur la pression osmotique des solutions ne vaut que pour les solutions très diluées. Pour établir l'influence que peut avoir sur la pression osmotique l'addition à la solution colloïdale d'un corps étranger, chimiquement indifférent et parfaitement diffusible à travers la membrane, on a fait des mesures de pression osmotique au moyen de manchons de collodion dénitrés, sur trois des quatre systèmes possibles suivant que le colloïde et le corps ajouté sont ionisés ou non ionisés. I) Colloïde ionisé, corps ajouté non ionisé : (ruthénocyanure de Cu-alcool ou acétone, ou ferrocyanure de Cu-alcool) ; la pression osmotique augmente mais l'ionisation du colloïde n'est pas la cause de cette augmentation. II) Colloïde non ionisé, corps ajouté ionisé (nitro- ou acétylcelluloses-acétone-$(ClO_4)_2Ba$ anhydre ; ou polystyrolène-méthyl-éthylcétone-$(ClO_4)_2Ba$ anhydre) : la pression osmotique passe par un maximum ou décroît régulièrement. III) Colloïde non ionisé, corps ajouté non ionisé (polystyrolène-Cl_4C-acide acétone ou acétyl-cellulose-Cl_3CH-C_2H_5OH absolu) : la pression osmotique diminue régulièrement ou passe par un maximum. Dans tous ces cas, la variation de pression osmotique est indépendante de la nature électro-chimique des constituants du système, mais grandit avec la concentration du colloïde ; l'influence du corps ajouté s'annule pour des dilutions infinies, ce qui confirme la validité des mesures de poids moléculaires à des concentrations infiniment petites.

Osmose et gonflement et leur signification biologique; ERNST E. (*Koll. Z.*, 1939. **87**, 276-280). — Considérations théoriques sur des exemples d'osmose et de gonflement en vue d'une conception simple et générale.

Les coefficients osmotiques relatifs des chlorures de sodium et de potassium dans l'eau lourde à 25°C; ROBINSON R. A. (*Trans. Faraday Soc.* 1939, **35**, 1221-1222). — On a mesuré le rapport masse de ClK/masse de ClNa correspondant à des solutions de ClK et de ClNa de même tension de vapeur. Ce rapport est le même à 0.5 0/0 près dans OD_2 et dans OH_2 pour une même molarité de la solution de ClNa.

Points de solidification de mélanges d'électrolytes forts; RANDALL M. et LONGTIN B. (*J. phys. Chem.*,

1940, **44**, 427-435). — Mémoire purement théorique. Les formules, données, permettent de calculer pour un sel, et moins facilement pour un mélange de sels, les activités du solvant et du sel dissous, ainsi que le point de solidification, connaissant quelques autres données telles que force ionique, valence, etc.

Solutions de chlorure de sodium comme étalon isobarique; Janis A. A. et Ferguson J. B. (*Canad. J. Research*, 1939, **17 B**, 215-230). — On décrit une méthode pour la mesure précise des tensions de vapeurs de solutions aqueuses de sels non volatils. Les solutions de deux sels contenues dans un grand récipient d'argent sont agitées à l'intérieur d'un dessicateur à vide jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint; la tension de vapeur d'une des solutions étant connue, on en déduit celle de l'autre. ClNa a été choisi comme étalon, et on donne les résultats relatifs au système ClNa-ClK à 25, 30 et 35°C.; on a choisi arbitrairement une courbe de tension de vapeur pour les solutions aqueuses de ClNa de manière à obtenir des chiffres cohérents avec les données des mesures de f. e. m. La méthode donne des résultats remarquables en ce qui concerne les coefficients d'activité de ClK, avec une précision comparable à celle des meilleures mesures de f. e. m.

Tensions partielles des mélanges d'acide nitrique et d'eau entre 0 et 20°C; Wilson G. L. et Miles F. D. (*Trans. Faraday Soc.* 1940, **36**, 356). — Description d'un appareil permettant de faire ces mesures entre les concentrations de 50 0/0 et 100 0/0 d'acide; la pression est lue sur un manomètre à mercure ordinaire par l'intermédiaire d'une spirale de Bourdon en verre qui sert d'appareil de zéro. Les expériences faites à 0° et 20° C ont permis de calculer les pressions pour les températures intermédiaires. Dans le même domaine de concentrations on a déterminé les chaleurs de dilution.

La tension de vapeur de l'oléum; Miles F. D., Niblock H. et Wilson G. L. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 345-356). — Détermination de la tension de vapeur de l'oléum pour des concentrations en SO_3 inférieures à 65 0/0, des pressions au-dessous de 950 mm. Hg et des températures inférieures à 170°C. Les résultats sont en désaccord avec tous ceux de la bibliographie. Détermination de la tension de SO_3 entre 17° et 62° C.

Tension superficielle entre une solution benzénique d'acide palmitique et une solution aqueuse d'orthophosphate mono, di ou trisodique; Gay L., Méjean P. et Brunel A. (*J. Chim. Phys.*, 1940, **37**; 30-39). — La méthode tensiométrique a révélé dans le phosphate disodique chimiquement pur, même après cristallisation fractionnée, des impuretés organiques et colloïdales indécelables par les méthodes physiques ou chimiques habituelles et qu'on a éliminées seulement par calcination et ébullition dans l'eau. Les courbes tension-concentration de la solution aqueuse présentent deux portions, la première peu inclinée, la seconde fortement descendante, raccordées par un véritable point d'Adam. Les courbes tension-logarithme de la concentration sont ici encore des droites avec point anguleux, ce qui laisse prévoir que la méthode tensiométrique de neutralisation de Dubrisay doit se trouver de nouveau en défaut.

Tensions de vapeur partielles de solutions de nicotine à 25° ; Norton L. B., Bigelow C. R. et Vincent W. B. (*J. amer. Chem. Soc.*, **62**, 261-264). — Détermination par la méthode dynamique des tensions de vapeur partielles de la nicotine et de l'eau dans leurs solutions binaires à 25°. On trouve de très grands écarts avec la loi de Raoult pour les 2 composants dans le sens des hautes tensions de vapeur. Les résultats sont en accord avec l'équation de Duhem. On constate que les coefficients d'activité de la nicotine dans les solutions diluées diminuent très rapidement quand la concentration augmente. Lorsque les pourcentages de nicotine augmentent, le rapport de la perte de nicotine à celle de l'eau croît d'abord rapidement, puis elle reste presque constante pour une grande échelle et enfin elle croît très rapidement pendant l'évaporation.

Volumes moléculaires des corps dissous. IV ; Redlich O. (*J. phys. Chem.*, 1940, **44**, 619-629). — Comparaison de deux formules analogues, l'une empirique (Masson), l'autre théorique (Debye et Huckel) reliant le volume moléculaire à la racine carrée de la concentration, pour des solutions électrolytiques aqueuses ou non. Pour les non électrolytes en solutions diluées la relation entre ces deux variables est linéaire. Au-dessous d'une certaine concentration les densités sont plus exactement déterminées par extrapolation d'une formule donnée, qu'expérimentalement. Bibliographie.

Chaleurs spécifiques de quelques solutions aqueuses de ClNa et ClK à diverses températures; I. Hess C. B. et Gramkee B. E. (*J. phys. Chem.*, 1940, **44**, 483-494 et **II.** White C. M., 494-512). — I. Description détaillée du colorimètre adiabatique double jumelé ayant servi aux essais pour ces deux mémoires. Détermination des chaleurs spécifiques à 15,25, 35,45° C et entre des concentrations moléculaires allant de 0.01 à 1 des solutions de ClNa et ClK. Résultats. II. Mesures de la chaleur spécifique de solutions de ClNa (précision 0.02 pour cent) en concentrations moléculaircs de 0,01 à 0,2 à 35, 38, 41, 45° C (autour de 38° C, température du minimum de la chaleur spécifique de l'eau). Relation empirique entre la capacité calorifique moléculaire apparente et la concentration, pour les différentes températures; comparaison avec les résultats du premier mémoire et les équations théoriques.

Une constante pour la caractérisation des substances volatiles dans les solutions très étendues; Wehrli S. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 1384-1391). — La méthode, basée sur un calcul d'intégration, permet de caractériser une substance volatile par un certain facteur de proportionnalité k, sans avoir besoin d'isoler cette substance de sa solution étendue, mais seulement en la dosant dans les fractions de distillation par une méthode quelconque non spécifique, comme la détermination de l'indice de réfraction. On a appliqué le procédé à des solutions très diluées (0,3 0/0 environ) de différents alcools, et trouvé sur 6 fractions distillées (pouvant être titrées par $Cr_2O_7K_2$) des valeurs de k constantes pour chaque alcool aux erreurs d'expérience près; ces valeurs croissent avec le nombre d'atomes de C de l'alcool considéré.

Influence de la courbure interfaciale sur la solubilité ; Bradley R. S. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 392-394). — Calculs relatifs à cette question faits en évaluant l'énergie moléculaire d'attraction ; résultat analogue à la formule de Kelvin pour la volatilisation.

Sur la solubilité des gaz. I. Les gaz inertes dans l'eau ; Eley D. D. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 1281-1293). — Les solubilités des gaz inertes Rn. Xe, Kr, C_2H_6, CH_4, A, N_2 H_2, Ne et He, ont été mesurées par Lannung et Valentiner ; dans les solvants organiques elles sont normales : log S (S : coefficient d'Ostwald) est approximativement une droite en fonction de $1/T$ et la solubilité croît avec la température. Dans le cas de l'eau au contraire le coefficient de température de la solubilité est négatif et les courbes log S ($1/T$) ne sont plus linéaires, résultats en complet dé-

saccord avec la loi de Raoult, et que l'auteur a cherché à expliquer en considérant le mécanisme de la solubilité comme formé de deux processus ; la formation d'une cavité dans le solvant et la pénétration d'une molécule du corps dissous dans cette cavité. L'énergie et l'entropie associées au premier processus sont nulles à 40° C et croissent rapidement avec la température : cela explique qu'on observe un coefficient de température négatif de la solubilité. On a calculé l'énergie de dissolution à partir d'une fonction de répartition simple et en tenant compte de la structure de l'eau. On explique le fait que le coefficient de température devient positif au-dessus de 100° C, par la valeur élevée de l'énergie nécessaire pour former une cavité à ces températures élevées. — **II. Une comparaison des solvants organiques avec l'eau ;** ID. (*Ibid.*, **35**, 1421-1432). — Alors que l'énergie de dissolution d'une molécule de gaz est à peu près la même dans divers solvants organiques, elle est nettement plus négative dans l'eau. L'auteur pense que cela est dû à la diversité des énergies nécessaires pour faire dans le solvant une cavité où la molécule de gaz prendra place. Essai de coordination des diverses données relatives à la solubilité, énergies et entropies de dissolution dans l'hypothèse de la formation de lacunes dans le quasi-réseau du solvant.

Solubilité du gaz carbonique dans l'eau à diverses températures entre 12 et 40° et sous des pressions atteignant 500 atmosphères. Phénomènes critiques ; WIEBE R. et GADDY V. L. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 815-817). — On a déterminé la solubilité de CO_2 dans OH_2 à 12, 18, 25' 31,04, 40° et sous des pressions atteignant 500 atmosphères. Pour les plus basses températures, on a trouvé qu'il y avait miscibilité complète et on essaie de rendre compte qualitativement de l'aspect de la courbe critique. On montre l'existence d'hexahydrate de CO_2 solide à 10° C pour les pressions étudiées supérieures à 50 atmosphères et à 12° C entre 300 et 500 atmosphères.

Détermination de la solubilité de l'ozone dans l'eau ; BRITER E. et PERROTTET E. (*Arch. Sc. Phys. Nat. Genève*, 1939, **21**, 27). — Mesures du coefficient de solubilité de l'ozone dans l'eau à 3° et à 20° ; on en déduit la chaleur de dissolution. On trouve que l'ozone est environ 10 fois plus soluble que l'oxygène et 20 fois plus que l'azote.

Solubilité du gaz sulfureux dans l'eau ; BEUCHLEIN W. L. et SIMENSON L. O. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 610-612). — Les auteurs ont déterminé les densités à 23° C de solutions de SO_2 pour les 4 concentrations suivantes : 0,59 1,09, 4,36 et 7,45 g. SO_2 pour 100 g. d'OH_2. Ils ont mesuré ensuite les tensions de vapeur partielles du système SO_2–OH_2 pour ces 4 concentrations entre 20 et 110° C et pour une échelle de pression comprise entre 10 et 150 cm. de Hg. Ces résultats, dans le domaine où ils les recoupent, sont en accord avec les données de travaux antérieurs.

Chaleur de dilution de l'acide chlorhydrique aqueux à 25° ; STURTEVANT J. M. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**. 584-587). — Détermination de la chaleur de dilution de ClH dans OH_2 à 25° jusqu'à la concentration 3,3 *m*. On en déduit la chaleur interne apparente et la chaleur interne relative partielle moléculaire de ClH ainsi que celles de OH_2.

Solubilités de séries de sels à anions commun ; TREADWELL W. D. et AMMANN A. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **28**, 1249-1265). — Etude thermodynamique de la solubilité de séries de sels : 1° Sels alcalins à gros anions monovalents indéformables : (chlorates perchlorates, permanganates) : les sels de K, Rb, Cs ne présentent aucune différence notable de solubilité parce que l'énergie du réseau présente trop peu d'écart avec le rayon ionique ; par contre le perchlorate de Rb est sensiblement moins soluble que le perchlorate de Tl ; 2° sels alcalino-terreux : la solubilité des sels bivalents (sulfates) décroît dans le sens des rayons ioniques croissants Mg, Ca, Sr, Ba ; 3° sels complexes des métaux lourds bivalents (anthranilates, oxyquinoléates de Mn, Zn, Fe, Cd, Co, Ni, Pb, Cu, Pd) : on obtient pour ces deux séries de sels des courbes de solubilité présentant une remarquable analogie ; la faible valeur du rayon de l'anion (0,76 A) a pour conséquence que la série des solubilités est toute différente de celle qu'on obtient pour les sulfures des mêmes métaux ; on doit admettre que l'énergie du réseau de ces sels complexes est principalement déterminée par la distance du cathion au point de liaison de l'anion.

Solubilités de quelques composés inorganiques dans l'eau ordinaire et le deutérium ; EDDY R. D. et MENZIES A. W. C. (*J. phys. Chem.*, 1940, **44**, 207-235). — Mesures des solubilités, entre 0 et 105 à 180° C, dans l'eau et le deutérium à 99,4 0/0, des sels suivants : ClNa ; BrNa, 2 aq. ; BrNa ; INa, 2 aq. ; INa. x aq. : INa ; SO_4K_2, 10 aq. ; SO_4K_2, 7 aq. ; BrK ; IK ; Cl_2Ba, 2 aq. ; Cl_2Ba, 1 aq. ; I_2Cd ; Cl_2Hg_2 ; où aq. représente OH_2 ou OD_2 selon le solvant employé. Tableaux des résultats numériques détaillés et courbes de solubilités, montrant les différences entre les hydrates et deutérates correspondants. Découverte d'un nouvel hydrate de INa et du deutérate correspondant. Bibliographie.

La solubilité de l'oxalate de calcium en diverses solutions salines ; SHEHYN H. et PALL D. B. (*J. phys. Chem.*. 1940, **44**, 166-171). — Mesure à 28° C, 30° C, 50° et 95° C de la solubilité de C_2O_4Ca dans des solutions de $Cl(NH_4)$. $SO_4(NH_4)_2$, SO_4Na_2 à diverses concentrations (de 3 à 90 g. par litre). Résultats numériques et graphiques. Les résultats à la température ambiante sont en accord avec ceux de la bibliographie et dans la loi de la force ionique : la solubilité est sensiblement la même pour les différents sels à force ionique égale.

Sur la tensioactivité. — III et IV. Relations entre la tension superficielle, la pression interne, la tension de vapeur et la pression osmotique ; GIACALONE A. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1940, **70**, 37-57). — Bref exposé de l'état actuel des recherches sur les rapports possibles existant entre la tension superficielle et la pression osmotique, entre la tension superficielle et la pression interne et entre la pression interne et la tension de vapeur. Le point de départ des recherches qui font l'objet de ces deux mémoires s'appuie sur l'observation suivante : les substances sont, suivant leur nature, capables d'élever ou d'abaisser la tension superficielle du solvant dans lequel elles sont dissoutes. En supposant que la pression interne varie dans le même sens que la tension superficielle, ce qui a été ensuite confirmé par les faits, on a attribué les anomalies des solutions concentrées à ces variations. Les recherches ont été faites par la méthode cryoscopique sur les premiers termes de la série homologue des alcools et des acides gras en solution aqueuse. Les résultats suivants ont été obtenus : 1° pour la série homologue des acides étudiés, l'abaissement moléculaire th éorique qui, d'après la loi de Raoult et van'tHoff devrait être constant et égal à 1,86 ne s'obtient que pour une seule concentration ; 2° les écarts à la loi de Raoult et van'tHoff en fonction de la concentration croissent en passant d'un terme au suivant d'après une loi qui peut s'exprimer ainsi : les solutions des termes successifs d'une série homologue dont les concentrations molécu-

laires (en commençant par celui ayant le plus grand nombre d'atomes de C) sont entre elles comme $1:n:n_2:n_3...$ (avec $n=3$ dans le cas des acides et $n=4$ dans le cas des alcools) produisent le même abaissement moléculaire; 3° le rapport de la tensioactivité d'une substance (c'est-à-dire la modification que cette substance est capable de provoquer sur la tension superficielle du solvant) à sa concentration donne un indice de la grandeur et du signe de l'écart de la solution de cette substance aux lois des solutions diluées. Ainsi les substances étudiées qui abaissent la tension superficielle de l'eau réduisent l'abaissement moléculaire normal du point de congélation suivant une loi analogue à celle suivie dans l'abaissement de la tension superficielle; 4° l'écart entre l'abaissement observé et l'abaissement théorique totale est proportionnel, pour chaque substance, entre certaines limites de concentration, au carré de sa concentration moléculaire. En appelant D cet écart, on a $D = a\,C^2 = a/V^2$ où la constante a représente l'écart en degrés C à l'abaissement théorique produit par une molécule-gramme de substance dissoute dans un kilo de solvant. La valeur de cette constante croît en passant d'un terme au suivant selon une progression géométrique. Ce résultat montre que, en plus de la concentration, la longueur de la chaîne hydrocarbonée influe sur la déviation.

Courbes de tension superficielle avec un minimum en solution diluée dans les hydrocarbures purs ; Mc Bain M. E. et Perry L. H. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 989-991). — Etude de tension superficielle de solutions d'acide laurylsulfonique dans de l'huile minérale, du benzène. du xylène, du tétraiodoisobutylène, du tétraiodoisobutylène hydrogéné, du décane, de l'heptane, de l'isooctane.

Sur quelques faits nouveaux concernant l'équilibre superficiel de solutions complexes; Lecomte du Nouy P. (*C. R.*, 1940, **210**, 334-335). — L'addition d'une trace de substance tensio-active à une solution colloïdale quelconque provoque une chute brusque de tension superficielle suivie d'une remontée plus ou moins importante suivant la concentration relative des corps en présence. Ce phénomène tampon a lieu également avec les substances non colloïdales, ionisées ou non, glycérine, sucres, huiles. solutions salines. Il peut être très lent et son mécanisme semble dans certains cas identique au phénomène nettement logarithmique de la neutralisation des colloïdes.

Tension superficielle entre une solution benzénique d'acide palmitique et une solution aqueuse d'ammoniaque. Etude tensiométrique de la neutralisation de l'ammoniaque par l'acide chlorhydrique ; Gay L. et Raymond L, (*J. Chim. Phys.*, 1940, **37**, 19-29). — La méthode des gouttes a donné dans le cas considéré une nouvelle allure des courbes tension-concentration de la solution aqueuse, présentant deux paliers situés entre des portions de courbes rapidement descendantes. Les courbes tension-logarithme de la concentration sont sensiblement des droites. L'étude tensiométrique de la neutralisation de l'ammoniaque par ClH établit d'autre part que la méthode de Dubrisay ne convient qu'à des solutions pas trop diluées ; au voisinage du point de neutralisation chimique, les courbes présentent une portion rapidement ascendante et de toute façon, même dans le cas de solutions très diluées, la neutralisation ne peut être décelée par un point anguleux, mais seulement par un point d'inflexion.

Les tensions superficielles des solutions d'acétate de méthyle ; Belton J. W. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **36**, 493-496). — On a mesuré les tensions superficielles des solutions aqueuses d'acétate de méthyle avec une précision de 0,3 0/0 et on en a déduit les adsorptions superficielles. En présence de sucrose, la quantité d'acétate de méthyle adsorbée à la surface est augmentée d'une quantité indépendante de la concentration en sucrose ; il en est de même pour l'eau adsorbée.

L'adsorption de l'acide acétique par le mercure ; Bosworth R. C. L. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 1349-1353). — Application de la méthode de la bulle pour l'étude de l'action de la vapeur d'acide acétique sur la tension superficielle du mercure entre 20° et 260° C. L'acide acétique abaisse à la fois la tension superficielle du mercure et son coefficient de température. La quantité d'acide adsorbé (déterminée par le calcul), décroît quand la température augmente ; l'adsorption est donc exothermique, la chaleur dégagée varie de 8,3 k.cal./mol.g. d'acide (pour une concentration superficielle de $0{,}25\text{-}10^{14}$ mol./cm²) à 6,1 k.cal./mol.g. pour une couche à empilement dense.

Une note sur l'action du gaz carbonique sur la tension superficielle du mercure ; Bosworth R. C. L. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 1353-1354). — La tension superficielle du mercure a été mesurée par la méthode de la goutte dans des atmosphères à teneur variable en CO_2 (de 0 à 100 0/0) ; dans ces conditions la tension superficielle σ passe par un minimum à 30 0/0 de CO_2, σ étant inférieure de 8 0/0 seulement à la valeur dans l'air ; pour des concentrations plus fortes, σ augmente lentement, atteignant à 100 0/0 de CO_2 une valeur inférieure de 1,5 0/0 à celle qu'on mesure dans l'air pur.

Les propriétés capillaires des α-aminoacides ; Belton J. W. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 1293). — Mesures de tension superficielles des solutions aqueuses de glycine, alanine, acide α-amino-butyrique et valine et des solutions de ces acides additionnées de quantités variables de ClNa. La pente de la courbe de la tension superficielle en fonction de la concentration varie avec la longueur de la chaîne hydrocarbonée : cette variation est plus rapide en présence de ClNa. Dans le cas de l'alanine ce dernier change le signe de l'adsorption superficielle de l'alanine, qui passe de moins à plus.

Etude de solutions d'acide hydrocinnamique et d'acide laurylsulfonique avec la balance à film ; Mc Bain J. W. et Spencer W. N. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 239-244). — La balance à film, lorsqu'on l'utilise pour des solutions ordinaires, donne une série complexe de résultats, surprenants si on cherche une analogie avec les films monomoléculaires insolubles flottant sur l'eau, On observe en particulier que les divers phénomènes de tension superficielle et de tension par rapport au temps passent par un maximum pour une valeur intermédiaire de la concentration des solutions diluées. La formation ou non d'une pellicule dépend à la fois de la concentration et du degré de compression de la surface. Il y a des substances qui ne peuvent jamais en donner. Lorsque la pellicule est formée et suffisamment confirmée, la tension finale est caractéristique seulement de la substance. On a étudié ici pour établir ces assertions des solutions d'acide hydrocinnamique de concentration variable et d'acide laurylsulfonique.

Observations de tension superficielle à l'aide du godet de P. L. A. W. M ; Mc Bain J. W., Vinograd J. R. et Wilson D. A. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 244-248). — Le godet de P. L. A. W. M. (Pockels, Langmuir, Adam, Wilson, Mc Bain) est une modification de la balance à film : il consiste en une balance à film séparée en deux compartiments par un flotteur

flexible. On l'a utilisée pour des solutions d'acide hydrocinnamique, de laurate, de potassium, de butylbenzènesulfonate de sodium et d'acide laurylsulfonique. On montre que la tension superficielle de solutions d'acide hydrocinnamique n'est pas complètement stabilisée après des périodes de temps beaucoup plus considérables que celles qu'on peut prévoir d'après les processus classiques de diffusion. On a établi l'existence de courbes présentant un minimum ; pour celles-ci, une trace de corps dissous réduit la tension superficielle du solvant à une fraction de sa valeur, tandis qu'une nouvelle petite addition augmente la tension superficielle jusqu'à un maximum peu accentué ou à une valeur constante ; ces phénomènes ont été constatés pour l'acide laurylsulfonique et le butylbenzène sulfonate de sodium. Dans le cas du laurate de potassium, l'addition d'alcali a pour effet d'abaisser le maximum aplati de telle manière que la courbe ne présente plus ni maximum, ni minimum apparent. Cet appareil modifié permettra de répéter et d'interpréter les résultats obtenus sur les solutions propres de substances solubles avec la balance à film.

L'action des sels sur la tension superficielle des solutions de gélatine : Belton J. W. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 1312-1315). — On a déterminé, par la méthode de la balle la tension superficielle des solutions aqueuses diluées de gélatine, additionnées de quantités variables des corps suivants : ClNa, ClK, ClLi, IK, Cl_2Ba. La courbe de la tension superficielle en fonction de la concentration en sel passe par un maximum pour ClNa, est presque horizontale pour ClK, et croît linéairement pour Cl_2Ba et IK. Interprétation de ces résultats.

Viscosité et densité des solutions aqueuses des chlorures de baryum, de magnésium de cobalt et de nickel à 35° C ; Chacravarti A. S. et Prasad B. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 1466-1471). — La viscosité de ces solutions obéit à l'équation de Jones et Dole : $\eta/\eta_0 = 1 + A\sqrt{c} + Bc$; pour Cl_2Ba, Cl_2Mg Cl_2Co, les valeurs calculées de A (0,015, 0,017, 0,018) concordent bien avec les valeurs expérimentales 0,018, 0,017 et 0,016) ; pour Cl_2Ni la divergence est notable (0,018 contre, 0,028). Les volumes molaires apparents Φ satisfont à la relation $\Phi = \Phi_0 + K\sqrt{c}$, pour les concentrations supérieures à 0,025 mol./l. ; mais K n'est pas le même pour toutes les substances étudiées.

Sur la détermination de la viscosité de solutions aqueuses de sels à cathions mono et bivalents, et la détermination de l'état d'équilibre de mélanges de sels ; Tollert H. et D'Ans J. (*Z. angew. Chem.*, 1939, **52**, 472-476). — Les auteurs ont déterminé à l'aide du viscosimètre d'Oswald les courbes de viscosité de solutions concentrées de sels minéraux en fonction de leur concentration et de leur température; ils en déduisent une règle de mélange permettant, à l'aide des viscosités propres à chaque sel, de déterminer les viscosités d'un mélange de ces sels.

Viscosité et solvatation II. ; Bezzi S. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1940, **70**, 110-118). — Détermination des viscosités de solutions diluées de poly-diméthylglycolides (obtenus en chauffant à diverses températures le sel de Na de l'acide α-bromo-isobutyrique) dans les solvants suivants : dioxane + 20 0/0 OH_2, pyridine et pyridine + 5 0/0, 10 0/0 ou 20 0/0 OH_2 à 20° et à 60°. Dans la pyridine et dans le dioxane + 20 0/0 OH_2, les valeurs obtenues pour les viscosités sont presque identiques. Dans la pyridine + OH_2, les viscosités sont plus élevées et augmentent avec la teneur en OH_2. Pour les solvants où le comportement est normal comme la pyridine et le dioxane + 20 0/0 OH_2, les valeurs de $\eta_{sp/c}$ sont proportionnelles aux poids moléculaires. Les valeurs anormales obtenues dans les autres solvants peuvent être expliquées en admettant que dans ceux-ci les phénomènes de solvatation jouent un rôle très important.

Viscosité de solutions d'électrolytes en fonction de la concentration. VI. Bromure de potassium et chlorure de lanthane ; Jones G. et Stauffer R. E. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 335-337). — Détermination des densités absolues et des viscosités relatives de nombreuses solutions de BrK à 0° et de solutions de Cl_5La à 25 et 0° C. Ces résultats confirment l'équation de Root pour les densités, l'équation de Jones et Dole pour la viscosité et l'équation de Falkenhagen et Vernon pour l'influence de l'attraction interionique sur la viscosité. — **VII. Nitrate d'argent, sulfate de potassium et chromate de potassium ;** Jones G. et Colvin J. H. *Ibid.*, 1940, **62**, 338-340). — Détermination des densités absolues et des viscosités relatives de solutions de NO_3Ag, SO_4K_2, CrO_4K_2 à 0 et 25° C. Les résultats obtenus confirment l'équation de Root pour les densités, celle de Jones et Dole, pour les viscosités et celles de Falkenhagen et Vernon pour l'influence de l'attraction interionique sur la viscosité. Ces résultats ne confirment pas la loi proposée par Simon selon laquelle des substances isomorphes ont même influence sur la viscosité.

La densité et la viscosité des solutions aqueuses de glycérol aux basses températures ; Green E. et Parke J. P. (*J. Soc. Chemical Industry*, 1939, **58**, 319-320). — Etude sur des concentrations comprises entre 30 et 80 0/0 et entre — 5 et — 40°. Les résultats obtenus sont plus élevés que ceux qui sont fournis par la détermination au-dessus de 0° et extrapolation.

Sur la viscosité des solutions de viscose ; Philippoff W. et Krüger H. E. (*Koll. Z.*, 1939, **88**, 215-224). — Selon les auteurs les modifications dans la viscosité des solutions de viscose sont analogues à celles de toutes les autres préparations des dérivés de la cellulose.

Du calcul des pressions de vapeur des mélanges liquides binaires ; De Landsberg V. (*Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1940, **49**, 21-58). — L'auteur discute les différentes méthodes de vérification et de calcul des isothermes dans le cas des mélanges binaires parfaitement miscibles dont les vapeurs suivent la loi de Dalton et les lois des gaz parfaits.

La viscosité des solutions d'hydrocarbures. Système méthane-éthane-huile cristal ; Sage B. H. et Lacey W, N. (*Ind. Eng. Chem.* 1940, **32**, 587-589). — Détermination de la viscosité de 31 solutions de CH_4 et de C_2H_6 dans l'huile cristal à 37°,7 et sous des pressions allant jusqu'à 175 kg./cm². Les résultats sont présentés sous forme de graphiques et de tables.

Points de congélation du système éthylène-glycol + méthanol + eau ; Conrad F. H., Hill E. F. et Ballman E. A. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 542-543). — Tables et graphiques.

Tension superficielle des mélanges éthanol-eau ; Bonnell W. S., Byman L. et Keyes H. B. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 532-534). — Détermination de la tension superficielle entre 20° et le P. éb. de chaque solution pour des mélanges contenant de 2,33 à 92,72 0/0 de C_2H_5OH (en poids). La tension superficielle décroît

lentement quand la température croît et la courbe obtenue est une droite. A température constante, la tension superficielle décroît d'abord rapidement jusqu'à une concentration en C_2H_5OH de 20-30 0/0 puis elle décroît plus lentement.

Equilibre vapeur-liquide. V. Mélanges tétrachlorure de carbone-benzène ; SCATCHARD G., WOOD S. E. et MOCHEL J. M. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 712-716). — On a mesuré la pression d'équilibre vapeur-liquide et les compositions de mélanges C_6H_6–Cl_4C à 40 et 70° C pour toute l'échelle de compositions et à 30, 50 et 60° C pour des mélanges approximativement équimoléculaires. Détermination des densités à 25° C. On donne l'expression analytique des résultats et on en déduit les équations des fonctions thermodynamiques, comprenant l'énergie et l'entropie de mélange à volume total constant. Comparaison des résultats obtenus avec ceux des mélanges de Cl_4C et C_6H_{12} *cyclo* et C_6H_6 et C_6H_{12} *cyclo* ; on en déduit les équations approchées pour le système ternaire : C_6H_6–C_6H_{12} *cyclo*–Cl_4C.

La tension superficielle des systèmes à deux phases contenant du benzène ; BELTOX J. W. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 1354-1361). — Mesures des tensions superficielles des systèmes C_6H_6–S_2C–OH_2 et C_6H_6–CH_3COOH–OH_2 ; application de la relation de Gibbs et discussion de la relation entre l'adsorption à l'interface liquide-vapeur et à l'interface liquide-liquide ; celle de l'acide acétique est presque la même aux deux interfaces.

Propriétés physiques du système ternaire alcool butylique-acétate d'éthyle-toluène ; LITKENHONS E. E., VAN ARSDALE J. D. et HUTCHINSON Jr. I. W. (*J. phys. Chem.*. 1940, **44**, 377-388). — Etude du système ternaire alcool butylique-acétate-d'éthyle-toluène et détermination des densités, viscosités, indices de réfraction, tensions superficielles et points d'ébullition des corps purs et des différents mélanges. Résultats numériques et tracés, pour chaque propriété physique des diagrammes triangulaire et binodal. Expériences exécutées à 25 ± 0,05° C, pour les quatre premières propriétés et entre 77,1 et 117,7° C pour les points d'ébullition.

Le système azéotropique alcool-eau-benzène ; BONNER W. D. et WILLIAMS M. B. (*J. phys. Chem.*, 1940, **44**. 404-408). — Le changement de pression affecte plus fortement la teneur en eau de la phase dense du système C_2H_5OH–OH_2–C_6H_6 aux faibles pressions ; cet effet devient faible et constant aux environs de la pression atmosphérique. Les mesures sont faites par la méthode de Barbaudy (indices de réfraction de chaque phase à 25° C).

Convergence des lignes de liaison dans les systèmes ternaires de liquides ; BACHMAN I. (*J. phys. Chem.*, 1940, **44**, 446-449). — Les auteurs concluent, contrairement à ce qui avait été annoncé, que les lignes de liaison joignant les compositions des solutions conjuguées dans les diagrammes ternaires de liquides, n'ont pas un point focal commun de convergence. Exemples sur huit systèmes.

ÉLECTROCHIMIE

Recherches sur la conductibilité des solutions de chlorure de potassium ; JACOPETTI M. M. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1940, **70**, 95-109). — Détermination de la viscosité et de la conductibilité de solutions de ClK ayant des concentrations allant jusqu'à 4 molécules-gramme par litre pour des températures comprises entre 18 et 70°. L'auteur donne les formules d'interpolation pour les variations de la viscosité et de la conductibilité en fonction de la température et de la concentration. Examen des résultats en se basant sur la théorie de Ghosh.

Influence de degré de division sur les constantes chimiques. — Influence de la division de substances cristallisées sur la conductibilité électrique de leurs solutions saturées ; ERNST COHEN et BLEKKING J. J. A. Jr. (*Proc. Amst.*, 1940, **43**, 32-40). — On rapporte souvent que les cristaux finement pulvérisés sont plus solubles que les gros cristaux ; ainsi d'après un ouvrage récent la différence atteindrait 80 0/0 dans le cas de SO_4Ba. Une étude critique des expériences antérieures, et un travail expérimental très soigné, permettent de conclure que les différences observées sont dues aux impuretées ; les auteurs ont obtenu des solutions saturées de SO_4Ba présentant une conductibilite à 25° C de 4.10^{-6} mho/cm. alors que les expériences des autres auteurs donnaient des valeurs de l'ordre de 10 à 20.10^{-6}.

Le degré d'agrégation des teintures en solution diluée, I. Mesures de conductivité. II. Mesures de pression osmotique ; ROBINSON C. et GARRETT H. E. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 771-780 et 780-784). — Les mesures de conductivité ont été étendues à la région des très faibles concentrations (jusqu'à 10^{-4} mol. gr /l·). On en a déduit de nouvelles valeurs de la conductivité limite. Pour trois teintures benzidiniques la conductivité passe par un maximum en fonction de la concentration, et la valeur de la conductivité maximum dépasse largement la conductivité limite. Cela est attribué à la formation de micelles, plus mobiles que les ions simples (Mc Bain) ; il a été possible d'avoir l'ordre de grandeur du nombre d'ions par micelle. Des mesures de pression osmotique ont été faites sur des colorants benzidiniques de concentration de 10^{-3} mol. gr./l. — Les valeurs du facteur i de Van't-Hoff sont considérablement plus grandes à cette dilution qu'aux dilutions plus faibles ; cela indique que l'agrégation de ces colorants diminue avec la concentration. Les résultats relatifs aux solutions diluées sont en accord qualitatif avec ceux des mesures de conductivités. Etudes analogues sur trois colorants dérivés de l'acide métanilique et de la crésidine.

La conductance de solutions dans l'hydrogène sulfuré liquide de chlorures d'ammonium substitués par des radicaux organiques : LINEKEN E. E. et WILKINSON J. A. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 251-256). — Détermination à diverses concentrations de la conductance dans SH_2 liquide des chlorures d'ammonium substitués suivants : $NH_3C_2H_5$, $NH_2(C_2H_5)_2$, $NH(C_2H_5)_3$, $N(C_3H_8)_4$, $NH_3(C_3H_8)$, $NH_2(C_3H_8)_2$, $NH(C_3H_8)_3$, $N(C_2H_5)_4$, $NH_2(CH_3)_2$, $NH(CH_3)_3$, $N(CH_3)_4$. La conductance moléculaire augmente à la fois avec le nombre et avec les dimensions des groupes substituants ; le nombre de substituants a une importance plus grande que leur poids. Les courbes de conductance en fonction de la concentration présente un minimum caractéristique des solutions d'électrolytes dans des solvants de faible constante diélectrique.

Conductibilité des sels dans la monoéthanolamine ; BRISCOE H. T. et DIRKSE T. P. (*J. phys. Chem.*, 1940, **44**, 388-397). — La monoéthanolamine est un liquide très visqueux (0,19346 poise à 25° C) dont la constante diélectrique (37,72 à 25° C) est environ moitié de celle de l'eau et qui est un bon solvant pour plusieurs sels. Mesure de la conductibilité et calcul des

coefficients d'activité pour divers sels de la série des picrate, nitrate et halogénures d'éthyl- et amylammonium. Ces sels se conduisent comme des électrolytes faibles. Tableaux numériques (12) des résultats expérimentaux.

La conductance de quelques sels dans le chlorobenzène à 25°; Mc Intosh R. L., Mead D. J. et Fuoss R. M. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 506-508). — Emploi de l'appareillage décrit par Fuoss (*Ibid.*, 1938, **60**, 451, pour déterminer la conductance du picrate de tributylammonium, du picrate de tétrabutylammonium, du bromure de tétrabutylammonium dans le chlorobenzène à 25° C. Les dimensions effectives des ions du bromure et du picrate quaternaires dans le chlorobenzène est d'environ 1 Å plus petite que dans un grand nombre d'autres solvants ; ce résultat indique que l'interaction spécifique entre le solvant et le corps dissous peut apparaître même dans le cas d'électrolytes forts.

Dégénérescence et constantes de dissociation; Jenkins H. O. (*Nature*, 1940, **145**, 149-150). — L'auteur trouve qu'il existe des relations linéaires entre la complexité de dégénérescence, définie par l'intermédiaire du nombre de structures résonantes possibles, et les constantes de dissociation des séries d'acides et de bases considérées.

Effets électrostatiques sur les constantes d'ionisation ; La Mer V. K. et Brescia F. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 617-620). — L'équation :

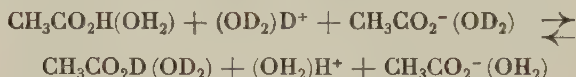
$$\Delta H_T = \Delta H_x + c\, 1/D_T \left[1 + T \frac{\partial \log_D}{\partial T} \right]$$

fournit une bonne représentation de ΔH, chaleur de dissociation de CH_3CO_2D en fonction de la température quand $\Delta H_x = 2260$ et $c = 4{,}410 \times 10^{+5}$. Les valeurs pour CH_3CO_2H sont 2030 cal. et $4{,}714 \times 10^{-5}$, correspondant aux valeurs r (Born) de 0,75 et 0,70 Å. La valeur de ΔC_p correspondant à une réaction d'échange entre D^+ et H^+ dans OD_2 et OH_2 est pratiquement nulle à cause de la quasi-identité des rayons des ions et des propriétés diélectriques des deux milieux. La différence entre les chaleurs d'ionisation des acides CH_3CO_2H et CH_3CO_2D paraît être seulement une fonction de la température caractéristique θ, température pour laquelle les constantes de dissociation atteignent leur valeur maximum. On montre la nécessité de déterminer les coefficients de température des constantes de dissociation non seulement dans des milieux de composition constante, mais aussi dans des solvants de constante diélectrique constante. On indique que la constante empirique de l'équation de Harned-Fuche, $p = 4{,}5 \times 10^{-5}$ est théoriquement :

$$p = \frac{\varepsilon^2}{(2{,}3\,R)\,r\,D^3} \left(\frac{\partial^D}{\partial T} \right)^2 \frac{1}{2\theta}.$$

Dissociation de l'acide carbonique dans l'eau ordinaire et dans l'eau dense; Mills G. A. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 449). — Les auteurs donnent la valeur 2,9 pour le rapport K_H/K_D au lieu de 2,68 à 25° trouvé expérimentalement auparavant, valeur qui est en meilleur accord avec la valeur prévue 3,6 d'après la fonction de Rule et La Mer.

Relation entre la température et la constante de dissociation de l'acide deutéroacétique ; Brescia F., La Mer V. K. et Nachod F. C. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 614-617). — Détermination à 14,36, 25, 35 et 44,86° C des conductances équivalentes de ClNa, CH_3CO_2Na, ClH et CH_3CO_2H dans un solvant contenant une fraction de OD_2 égale à 0,925. On en déduit la constance de dissociation K_D de CH_3CO_2D pour une fraction de OD_2 tendant vers 1 aux températures correspondantes ; celle-ci est respectivement de $0{,}540 \times 10^{-5}$, $0{,}548 \times 10^{-5}$, $0{,}555 \times 10^{-5}$, $0{,}545 \times 10^{-5}$; elle passe par un maximum vers 31° et suit l'équation de Harued-Embree, alors que le maximum de K_H a lieu vers 22°. Le rapport K_H/K_D diminue quand la température augmente. On a calculé des différences entre les chaleurs, énergies libres et entropie d'ionisation de CH_2CO_2D et CH_3CO_2H. La valeur de ΔC_p pour les processus :



$$CH_3CO_2H(OH_2) + (OD_2)D^+ + CH_3CO_2^-(OD_2) \rightleftarrows CH_3CO_2D(OD_2) + (OH_2)H^+ + CH_3CO_2^-(OH_2)$$

est sensiblement égale à 0 ; Δs est sensiblement constant et égal à $-1{,}3$ cal./deg./mol.

La force anormale de l'acide n-butyrique ; Jenkins H. O. et Dippy J. F. J. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 483-484). — On montre que l'équation suivante ;

$$\text{Log } K = a + b/r^6$$

(K constante de dissociation de l'acide, r distance séparant le C du COOH de l'acide et le groupe terminal, b constante de l'ordre de 10^{-48} et approximativement égale à $N\alpha_0\mu^2/RT$) est vérifiée pour les acides formique, acétique, propionique. Cette relation prévoit une valeur limite pour les acides élevés. L'anomalie de constante de dissociation observée pour l'acide butyrique s'explique par l'existence d'un potentiel restrictif dans la molécule et ceci est en accord avec les conclusions obtenues au moyen de spectres Raman, infrarouges, des mesures de capacité calorifique et des études de moments dipolaires.

Sur la vitesse d'ionisation en solution aqueuse de la liaison C-H dans les composés aliphatiques ; Bonhoeffer K. F., Geib K. H. et Reitz O. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 664-670). — On étudie la vitesse avec laquelle la liaison C–H s'ionise pour donner des protons par échange avec l'oxyde de deutérium. On utilise un catalyseur basique tel que l'ion OD^-. De nombreux résultats sont rapportés aux constantes k à 25°, et ils sont relatifs aux nitro-carbures, à l'acétone, à l'acétaldéhyde, à l'acide acétique, à l'acétonitrile, à l'acide méthylsulfonique, aux composés halogénés et aux composés hydroxylés. On indique dans le domaine des vitesses d'ionisation de 10^{-3} à 10^{-7} l'ordre dans lequel les différents substituants affectent cette vitesse. L'influence de la substitution sur les constantes d'ionisation des acides carboxyliques a été étudiée au point de vue thermodynamique. L'ionisation de C-H est un processus plus simple que celle de COOH et il est probable que la cinétique renseignerait davantage sur son mécanisme

Les constantes d'ionisation des acides faibles à 25° d'après des mesures de conductance. Méthode d'extrapolation des résultats ; Saxton B. et Darken L. S. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 846-852). — La méthode employée pour extrapoler les constantes d'ionisation consiste à porter le logarithme de la constante d'ionisation, ce qui comprend le coefficient d'activité ionique calculé d'après la loi limite de Debye-Hückel, en fonction de la concentration de l'électrolyte non dissocié. On a déterminé les constantes thermodynamiques d'ionisation des acides cyanacétique, formique et butyrique en solution aqueuse à 25° au moyen de la méthode de conductance ; les valeurs obtenues sont les suivantes :

Acide cyanacétique......	$3,360 \times 10^{-3}$
— formique..........	$1,825 \times 10^{-4}$
— butyrique.........	$1,518 \times 10^{-5}$

La thermodynamique de l'équilibre acido-basique; EVERETT D. H. et WYNNE-JONES W. F. V. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 1380-1401). — Analyse des résultats expérimentaux relatifs à la dissociation électrolytique des acides faibles dont on a déduit les valeurs de Δr^o, Δ H, Δ S° et ΔC_p pour divers équilibres; pour l'acide acétique Δ S° et ΔC_p sont négatifs à la température ordinaire. Le signe et la grandeur de la variation de la capacité calorifique s'expliquent par l'orientation des molécules du solvant autour des ions. Considérations générales sur les relations entre la structure moléculaire et les diverses fonctions thermodynamiques.

Effet de la variation de la force ionique et de la température sur les constantes de dissociation apparentes de trente acides barbiturique substitués; KRAHL M. E. (*J. phys. Chem*, 1940, **44**, 449-463). — Effet de la variation de concentration en ClNa sur la constante de dissociation, à 25° C, de 30 acides barbiturique substitués; déterminations faites par la mesure du p_H au moyen de l'électrode de verre. Jusqu'à des concentrations de 2 *m* pour les solutions de ClNa, la constante de dissociation et la force ionique sont liées par une des formes de l'équation de Debye-Huckel. Etude de l'influence de la température sur ces constantes et sur la variation de l'énergie libre, entre 15 et 40° C, pour l'acide 5-isoamyl-5-éthylbarbiturique. Moyen de calculer d'une façon approchée la constante de dissociation de ces acides pour toute force ionique et toute température.

Equilibre ionique dans les sels acides des acides dibasiques; DAVIES C. W. (*J. chem. Soc.*, 1939, p. 1850-1853). — Quand le sel acide d'un acide faible dibasique est dissous dans l'eau la dissociation primaire ANaH $\rightarrow$ Na + A'H est suivie de l'interaction $2\,AH' \rightleftarrows AH_2 + A''$. Cette réaction peut être beaucoup plus importante que la dissociation acide simple; aussi la moitié du radical acide peut être présent sous forme d'acide non chargé ou d'anion doublement chargé. On en déduit des relations à partir desquelles on peut calculer les concentrations relatives de HA', A'' et AH_2 si les deux constantes de dissociation de l'acide sont connues. Par suite, la force ionique d'une solution de sel acide est plus grande que sa concentration molaire et des tampons contenant des acides polybasiques doivent être utilisés avec des solutions contenant des cathions multivalents. On peut déduire la mobilité d'un ion intermédiaire de mesures de conductivité, mais les résultats de ce calcul ne confirment pas les règles empiriques suivies jusqu'à présent pour estimer ces mobilités.

Constantes d'ionisation des indicateurs acide-base dans l'éthanol; GUSS L. S. et KOLTHOFF I. M. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 249-251). — Détermination des constantes d'ionisation dans l'éthanol pour les indicateurs suivants : bleu de bromophénol, vert de bromocrésol, pourpre de bromocrésol, bleu de bromothymol, rouge de phénol, bleu de thymol, méthyl orange, rouge de méthyle, jaune de méthyle, rouge neutre, thymol benzène, tropéoline 00.

Calcul des activités des corps dissous d'après celles des solvants. Comportement limite des fonctions *h* et *j* en solutions diluées; RANDALL M. et LONGTIN B. (*J. phys. Chem.*, 1940, **44**, 306-313). — Les équations de Lewis et Randall : $h = \frac{N_1}{N_2} \log \text{nep } a_1 + 1$ et $j = 1 - \frac{\theta}{\lambda_m}$ où N_1 et N_2 sont les concentrations du corps dissous et du solvant, a_1 l'activité du solvant; θ l'abaissement du point de congélation d'une solution de concentration moléculaire *m* et λ une constante; sont identiques en solutions diluées. Introduction dans les calculs d'activité d'une nouvelle fonction *h'* voisine et tirée de *h*, et permettant de calculer l'activité du corps dissous à partir de celle du solvant. Influence des erreurs expérimentales sur l'extrapolation pour une dilution infinie. Courbes pour les solutions idéales et valeurs limites.

Lois approchées pour les activités de corps dissous en solutions diluées de non électrolytes. Forme générale de la loi de Bury; RANDALL M., LIBBY W. F. et LONGTIN B. (*J. phys. Chem.*, 1940, **44**, 313-321). — Développement de l'article précédent; application et mode de calcul des activités des corps dissous par les lois plus ou moins empiriques existant déjà ou, mieux, par celles générales établies dans ce mémoire.

Coefficients d'activité dans des solutions aqueuses concentrées d'électrolytes forts donnés par une formule contenant le diamètre ionique moyen comme paramètre simple. II. Formule corrigée; VAN RYSSELBERGHE P. et EISENBERG S. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 451-452). — L'emploi de la formule :

$$\log_{10} f = -0{,}5059 \frac{\sqrt{c}}{1 + \frac{a}{3{,}042}\sqrt{c}} + 2{,}20626 \times 10^{-3} a^3 C + 2{,}62692 \times 10^{-6} a^6 C^2$$

a permis aux auteurs de calculer les diamètres ioniques de 15 halogénures alcalins.

Volumes molaires apparents des électrolytes forts dans les solutions aqueuses; SRINIVASAN M. K. et PRASAD B. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 1462-1465) — Etude des volumes apparents pour quelques électrolytes monovalents du point de vue de la loi : $\varphi = \varphi_0 + K\sqrt{c}$. Les valeurs de K sont du même ordre pour tous les électrolytes à la même température, excepté dans le cas du nitrate de césium à 25° C. (où *K* est négatif).

L'activité de l'eau dans les solutions d'acide sulfurique à 25° C. par la méthode isobarique; SHEFFER H., JANIS A. A. et FERGUSON J. B. (*Canad. J. Resarch.*, 1939, **17 B**, 336-340). — On a comparé par la méthode isobarique les activités de l'eau dans les solutions aqueuses de ClNa et de SO_4H_2 à 25° C. pour une série de molarités allant jusqu'à la saturation de la solution saline. L'appareil employé était du type Sinclair. Les résultats éliminent les incertitudes qui existaient quant à la position de la courbe SO_4H_2/ClNa et donnent une indication sur la deuxième dissociation de l'acide. Les activités calculées concordent avec les meilleures de ces données. L'étalon isobarique choisi par Janis et Ferguson est valable pour toute la série des molarités.

Les coefficients d'activité de l'acide sulfurique et du chlorure de lanthane en solution aqueuse à 25° C; ROBINSON R. A. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 1229-1233). — On a déterminé le coefficient d'activité de l'acide sulfurique par la méthode isotonique par rapport à ClK, à 25° C et entre les molarités de 0,2 et 3; les résultats sont en bon accord avec ceux

donnés pour les mesures de f. e. m. et par les mesures directes de tensions de vapeur. Détermination du coefficient d'activité de Cl_3La au-dessous de la molarité 1,5.

Coefficients d'activité et nombres de transport du bromure de zinc à 25° C. à partir de mesures de forces électromotrices; Parton H. N. et Mitchell J. W. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 758-765). — On a mesuré la f. e. m. de piles au brumure de zinc de molarité variant de 0,02 à 0,16 à la température de 25° C. ; on a opéré avec et sans jonction liquide. La valeur du potentiel normal de l'électrode de zinc a été trouvée égale à 0,7628 V., en excellent accord avec la récente donnée de Bates. Les coefficients d'activité sont compris entre ceux de Cl_2Zn et ceux de I_2Zn ; ils sont notablement plus élevés que ne le voudrait la formule de Davies. On a calculé approximativement les nombres de transport.

Le contenu et la capacité calorifiques des solutions de chlorure de sodium; Robinson R. A. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 1222-1228). — Il s'agit de solutions aqueuses précédemment comparées par la méthode isotonique aux solutions de ClK. L'auteur calcule le coefficient d'activité γ_{ClK} à partir des données de la bibliographie et en déduit les valeurs du coefficient γ_{ClNa}, entre les molarités de 0,1 et 1,0 et les températures de 15° et 60° C. De celles-ci il tire le contenu calorifique L du chlorure de sodium grâce à la relation $d(\text{Log}\,\gamma)/dT = -L/2RT^2$; La connaissance de L permet de déterminer la capacité calorifique α :

$$(L = L_{25} + \alpha(t - 25) + \beta(t - 25)^2).$$

Les coefficients d'activité de quelques halogénures alcalins à 25° C.; Robinson R. A. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 1217-1220). — Tables de coefficients d'activités de ClNa, BrNa et BrK qui ont été déterminés par la méthode isotonique utilisée précédemment par le même auteur; on a choisi ClK comme substance de référence et on a comparé les résultats à ceux des autres expérimentateurs.

Capacité diélectrique des électrolytes dans des mélanges de solvants; association d'ions dans des solutions de sulfate de magnésium; Mason W. A. et Shutt W. J. (*Proc. roy. Soc. London A.*, 1940, **175**, 234-253). — L'orientation des solvants polaires autour des charges ioniques et le phénomène d'association d'ions sont considérés d'après leur influence sur les constantes diélectriques des solutions d'électrolytes. Description d'une nouvelle méthode de « force » modifiée pour la détermination à basse fréquence des constantes diélectriques. Les courbes sont données pour les mélanges dioxane-eau (0 à 75 0/0 de dioxane) et des solutions aqueuses d'urée. Les constantes diélectriques des solutions de sulfate de Mg dans ces solvants aqueux ont été déterminées et on a calculé à partir de ces résultats les constantes d'association de Bjerrum (K_a) et les constantes de saturation de Sack (k) et on a étudié leur variation en fonction de la constante diélectrique du solvant.

Association des ions dans un électrolyte biunivalent; Miller A. R. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 691-697). — Extension des résultats de Fuoss (*Trans. Faraday Soc.*, 1934, **30**, 967) relatifs à un électrolyte uni-univalent. En plus des ions libres et de l'association de charge nulle, l'auteur est amené à considérer des associations intermédiaires de grande probabilité d'existence ; ainsi aux concentrations modérées le groupement le plus probable est celle d'une paire d'ions associée à un ion libre (celui-ci étant à grande distance de la paire).

Relation empirique entre la solubilité d'électrolytes légèrement solubles et la constante diélectrique du solvant; Ricci J. E. et Davis T. W. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 407-413). — On a constaté que dans beaucoup de cas le coefficient d'activité d'un sel en solution saturée était pratiquement constant et indépendant de la constante diélectrique du milieu. Cette observation amène à chercher à établir une relation empirique entre la solubilité d'un électrolyte légèrement soluble et la constante diélectrique du solvant, rendant possible la prévision de la solubilité d'un sel dans d'autres milieux d'après la solubilité dans l'eau et sans tenir compte des diamètres ioniques :

$$\log S_2 = \log \frac{(2K^2)}{\nu z + z^-} + \log D_2 +$$

$$\log \text{T} - 2 \log \left[\frac{1{,}8123 \times 10^6\, z + z_-}{DT} - 50{,}288\, Ka \right]$$

dans laquelle K est le colog du coefficient d'activité dans le premier milieu, S la solubilité, D, la constante diélectrique, Z les valences ioniques, a la dimension de l'ion. On a comparé des solubilités calculées et observées ; l'accord est en général satisfaisant au moins comme ordre de grandeur et il est aussi bon que celui que l'on obtient avec l'équation de Born qui tient compte des diamètres ioniques.

Sur les isoméries particulières dans les composés inorganiques. II ; Quartaroli A. et Belfiori O. (*Rend. Sem. Fac. Sc. Cagliari*, 1939, **9**, 156-179). — Etude des composés énergétiques isomères en phase dissoute, par la théorie classique des ions et par la théorie moderne des électrolytes forts. On a isolé quelques composés asymétriques de notable solubilité, comme l'oxalate de magnésium, le sulfate de strontium, qui, dissous dans la quantité d'eau strictement nécessaire, se transforment lentement en la forme symétrique moins soluble qui précipite. On démontre que la faculté pour les anions de former des sels basiques dépend surtout de la faculté de former des sels acides et pour les cathions de former des ions polymères par l'effet des attractions de van der Wals.

Influences électrostatiques sur les constantes d'ionisation ; Baughan E. C. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 951-958). — L'équation de Born, donnant le travail de création du champ lors de l'ionisation est développée suivant une méthode indiquée par Gurney (*ibid.*, 1988, **6**, 499) pour calculer les chaleurs d'ionisation des acides et des bases. On explique ainsi les variations des chaleurs d'ionisation avec la température et on prévoit approximativement les rayons ioniques. On discute plus spécialement la dissociation des amino-acides dans divers solvants.

Les potentiels de diffusion dans les mélanges électrolytiques. III; Hermanns J. J. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58**, 259-265). — Indépendamment de toute distribution initiale, on peut énoncer les résultats suivants concernant la diffusion des électrolytes dans le cas de gradients de concentration et de potentiel faibles : 1° le potentiel de diffusion entre deux solutions demeure sensiblement constant ; 2° des maxima et des minima se produisent au cours de la diffusion.

Thermodynamique des solutions aqueuses concentrées de soude; Åkerlof G. et Kegeles G. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 620-640). — On a déterminé la f. é. m. de la pile :



$$Pt,H_2/HONa(m_1)/HgNa_x/HONa(m_2)/H_2,Pt$$

pour un grand nombre de concentrations de HONa

variant de 0,1 à 17 m entre 0 et 70° C en utilisant une méthode expérimentale améliorée. On a déterminé directement le potentiel de transport de la pile par une méthode directe éliminant des approximations successives fastidieuses. Entre 0,1 et 12m, le coefficient d'activité de HONa est exprimé par l'équation :

$$\log \gamma = - \frac{u\sqrt{m}}{1+\sqrt{2m}} + Bm + Cm^2 + Dm^3 + Em^4$$

où u est la constante universelle de la loi limite, m la molarité de HONa, B, C, D et E des constantes empiriques variant en fonction de la T suivant une équation du 2e ordre. Pour les concentrations plus élevées, on emploie une équation du 2e ordre pour calculer log. γ. Dans les limites des erreurs d'expérience, les courbes pour log γ ne présentent pas de ruptures aux concentrations élevées comme les volumes apparents moléculaires partiels. On s'est servi des formules donnant log γ pour établir des équations permettant de calculer l'activité et la tension de vapeur du solvant, l'énergie libre partielle relative, la chaleur interne, l'entropie et la capacité calorifique du solvant et du corps dissous. On a étudié aussi la capacité calorifique totale, la chaleur spécifique et la chaleur interne relative des solutions, la chaleur de dilution entre deux concentrations définies, les chaleurs de vaporisation différentielles et intégrales du solvant et finalement l'effet de la pression sur les propriétés thermodynamiques de HONa. Toutes les valeurs sont données soit en tableau, soit par des graphiques.

Sur l'interaction de deux particules colloïdales, en faisant usage de l'équation complète de Debye-Hückel ; LEVINE S. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 831-848). — A partir de l'équation originale de Debye-Hückel on développe une méthode de calcul de l'énergie électrostatique mutuelle de deux particules colloïdales, dans le cas des électrolytes binaires symétriques. On obtient une expression de l'énergie qui est de la forme :

$$(Q_o^2/Da)\,[f_1(R/a, \mathrm{K}a) + Q_o/Da)_2\,(ze/kT)_2\, g(R/a, \mathrm{K}a)]$$

ou

$$\zeta_2\, Da(1+a)_2[f_1(R/a, \mathrm{K}a) + \zeta_2(ze/kT)_2\, G(R/a, \mathrm{K}a)]$$

où Q_0, a et ζ sont la charge, le rayon et le potentiel électrocinétique de chacune des deux particules séparées par la distance R ; K est la quantité caractéristique de l'équation de Debye-Hückel, proportionnelle à la racine carrée de la concentration de l'électrolyte z-z valent; D est la constante diélectrique du liquide, T la température, e la charge de l'électron, k la constante de Boltzmann. Les fonctions f_1, g et G sont évaluées. Contrairement à l'opinion courante, la théorie de Debye-Hückel est saisfaite, pour les électrolytes z-z valents, même quand $ze\zeta/kT$ n'est pas très inférieur à 1. Les valeurs obtenues pour ζ et l'énergie mutuelle sont correctes pour les valeurs ordinaires des potentiels ζ; celles obtenues pour les pouvoirs coagulants, qui sont considérées en détail, sont également correctes. On montre que la stabilité d'un sol est intimement liée au potentiel ζ et très sensible à ses variations. L'énergie mutuelle de deux particules est encore négative aux grandes séparations ; elle passe par un minimum en fonction de R.

Recherches sur l'emploi de l'électrode d'antimoine pour la mesure du p_H ; TAMAI M. (*J. biol. Chem.*, 1939, **29**, 307-318). — Le potentiel de l'électrode de Sb ne dépend pas seulement du p_H des solutions, mais aussi de la nature des anions présents. Ceux-ci exercent une action dépressive et sont à cet égard de moins en moins puissants dans l'ordre suivant : tartrique, métaphosphorique, oxalique, citrique, sulfurique, phosphorique et nitrique, les acides chlorhydrique et acétique étant pratiquement inactifs. La dilution des solutions diminue considérablement ce phénomène, lequel est de nature à fausser de manière importante les mesures de p_H à l'électrode de Sb quand la concentration en acide ou en sel dépasse 0,1 m.

Etudes sur la polarisation des électrodes. VI. Investigation de la vitesse de croissance des potentiels de polarisation ; HICKLING A. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 364-369). — Description d'une nouvelle méthode d'étude de la croissance du potentiel de polarisation : on obtient une image sur l'écran d'un oscillographe à rayons cathodiques dont les déplacements montrent directement les variations du potentiel en fonction de la quantité d'électricité. Résultats en accord avec ceux de la littérature dans le cas de la surtension d'hydrogène sur une surface de mercure. Au cours du dépôt de nickel le potentiel varie linéairement avec la quantité d'électricité jusqu'à ce que le métal commence à se déposer ; ce résultat semble dû à la lenteur de la décharge des ions métalliques.

L'électrode au bromure mercureux ; LARSON W. D. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 764-765). — On a déterminé le potentiel de l'électrode Hg-Br_2Hg_2 au moyen de la pile Ag/BrAg, BrK, Br_2Hg_2/Hg. Le potentiel étalon de l'électrode Ag-Br_2Hg_2 est 0,1397 V. à 25°. En utilisant les mesures de coefficient de température, on a pu calculer l'entropie de Br_2Hg_2 et on trouve que l'entropie de Br_2Hg_2 solide est 48,7 cal./deg./mol.

Etude polarographique de la réduction de l'ion chromate au moyen de l'électrode à goutte de mercure ; LINGANE J. J. et KOLTHOFF I. M. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 852-858). — On a étudié la réduction de l'ion chromate avec l'électrode à goutte dans des solutions neutres non saturées, dans des solutions tampons de p_H compris entre 8 et 12 et en milieu fortement alcalin. Avec HONa 1 n comme électrolyte de support, la courbe courant-voltage est constituée seulement par une onde simple bien définie, avec un potentiel de demi-onde de — 0,85 volt par rapport à l'électrode au calomel et qui est indépendant de la concentration de chromate. La hauteur de l'onde, directement proportionnelle à la concentration de chromate, correspond à la réduction de $CrO_4^{=}$ à l'état trivalent positif (CrO_2^- en milieu fortement alcalin). Dans les solutions non tamponnées de ClK, la courbe courant-voltage est constituée par 4 ondes distinctes pour — 0,3 volt, — 1,0 volt, — 1,55 volt et — 1,8 volt par rapport à l'électrode au calomel, ce qui correspond aux passages suivants :



$$CrO_4^{=} \rightarrow Cr^{+3},\ CrO_4^{=} \rightarrow Cr^{+2} \text{ et } CrO_4^{=} \rightarrow Cr.$$

Du fait que la hauteur relative de la première onde à — 0,3 volt augmente d'une façon marquée lorsque la concentration en chromate diminue, on conclut que l'onde n'est pas due à la réduction de $CrO_4^{=}$ à un état d'oxydation intermédiaire en + 6 et + 3, mais que le courant limite est régi par la formation d'une pellicule d'hydroxyde chromique ou de chromate chromique basique à la surface de l'électrode, ce qui interfère avec la réduction qui suit. Quand la solution est tamponnée à un p_H compris entre 8 et 10, le courant de diffusion, 0,3 à 0,4 volt, correspond à la réduction $CrO_4^{=} \rightarrow Cr(OH)_3$. La pellicule de sel basique est seulement stable dans les conditions des expériences décrites entre p_H 10,5 et 13,5. Du point de vue analytique, HONa 1 n est l'électrolyte de support le meilleur pour le dosage polarographique des chromates.

Sur l'influence de la polarisation cathodique et anodique sur la vitesse de dissolution des métaux; Boonstra R. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1938, **58**, 293-305). — En mesurant les quantités d'hydrogène et les potentiels du métal-électrolyte développés par la polarisation anodique et cathodique, on peut : 1° évaluer le rapport entre les surfaces cathodiques réelle et totale; 2° déduire des différences des courbes intensité-potentiel relatives à la dissolution du métal et à la décharge de H^+ quand la vitesse de dissolution varie, quel processus, du processus cathodique $H^+ \rightarrow H_2$ ou du processus anodique $Zn \rightarrow Zn^{++}$, est le facteur déterminant ou principal de la dissolution.

Sur la polarité mutuelle de l'argent et du nickel dans l'iodure de potassium aqueux; Toporescu E. (*C. R.*, 1940, **210**, 602-603). — En mettant en contact une lame de Ag pur avec une solution concentrée de IK, on a observé que le métal Ag déplace lentement et continuellement le métal de K, de son sel; le K réagit sur l'eau en donnant une solution alcaline et joue en même temps le rôle d'électrode. C'est ce phénomène qui explique l'exaltation par IK dissous de la f. é. m. argent-platine et l'inversion de la polarité mutuelle de Ag et Ni dans IK aqueux.

Les piles de concentration à électrons et la mesure du p_H; Karpen V. (*C. R.*, 1939, **209**, 790-792). — Les piles à électrodes identiques, en métal inattaquable, plongées dans deux électrolytes quelconques se touchant et ne contenant pas de cathions du métal, sont, selon la théorie déjà exposée (*ibid.*, 1939, **209**, 474 et 509) des piles de concentration à électrons. La note établit les formules donnant leur f. é. m. Mais si les deux liquides sont saturés d'hydrogène, la détermination de cette f. é. m. ne mesure pas comme on le croit le rapport entre la concentration en ions H^+ d'un liquide et celle d'un liquide étalon, c'est-à-dire le p_H, mais bien en réalité le rapport des concentrations en électrons.

Potentiels d'oxydo-réduction et leurs applications. Revue; Glasstone S. (*Trans. amer. Electrochem. Soc.*, 1940, **77**, 183-195). — Etude du potentiel d'oxydo-réduction et des différents domaines dans lesquels on a appliqué au cours de ces dernières années les mesures de potentiels d'oxydo-réduction ; titrages potentiométriques, indicateurs colorés, indicateurs pour réactions biologiques et potentiels irréversibles.

La pile à gaz; mécanisme de l'électrolyse de l'eau; polarisation des piles; Karpen V. (*C. R.*, 1939, **209**, 988-990). — Etude du mécanisme qui détermine l'emprunt d'énergie au milieu dans la pile de Grove fonctionnant comme voltamètre. La théorie rend compte du fait que cette pile est impolarisable, contrairement à la pile Leclanché par exemple.

Histoire récente du dépôt électrolytique de l'alliage cobalt-nickel; Weisberg L. (*Trans. amer. Electrochem. Soc.*, 1940, **77**, 245-251). — Etude des développements du dépôt électrolytique commercial des alliages Co-Ni au cours des deux dernières années. Les progrès dans la séparation des impuretés ont permis de réduire la teneur du dépôt en Co, dans certains cas, à 1 0/0. La substitution du formiate de nickel et de l'acide formique par le formiate de sodium et l'utilisation d'une plus faible proportion de $SO_4(NH_4)_2$ donnent des dépôts plus ductiles.

Galvanostégie avec trois électrodes, de zinc et de cadmium brillants; Guzman J. et Quintero L. (*An. esp. Fisica Quim.*, 1939, **35**, 24-40). — Application de la méthode d'électro-analyse de Guzman basée sur le potentiel indicateur avec trois électrodes à la formation de dépôts métalliques adhérents et brillants, de Zn et de Cd, non quantitatifs, dans des buts de protection de métaux oxydables.

Détermination des forces internes dans les dépôts électrolytiques de cuivre par les rayons X; Mahla E. M. (*Trans. amer. Electrochem. Soc.*, 1940, **77**, 207-217). — Dans les limites des expériences entreprises, il y a une relation directe entre la densité de courant et la température de dépôt d'une part et les forces de liaison interne dans le Cu d'autre part. Aux basses températures la température est la variable la plus importante, tandis qu'aux hautes températures c'est la densité de courant qui influe le plus.

Un nouveau bain pour l'application électrolytique du rhodium sur les métaux; Piontelli R. (*Chimica e industria*, 1940, **22**, 61-62). — Etude comparative des résultats obtenus avec les méthodes utilisées jusqu'ici pour le dépôt électrolytique de Rh et de ceux obtenus avec des bains à base de sulfamate de rhodium et d'acide sulfamique libre. Ces résultats montrent le pouvoir de protection élevé des dépôts de Rh.

Théorie des piles galvaniques soumises à un champ de force. I. Champ de gravitation; Kœnig F. O. et Grinnel S. W. (*J. phys. Chem.*, 1940, **44**, 463-482). — Mémoire théorique donnant les équations générales de la force électromotrice d'une pile galvanique soumise à un gradient arbitraire du potentiel de gravitation, comme fonction de l'état chimique à chaque point et de la configuration. Le potentiel électrique est thermodynamiquement indéterminé pour une solution. Quand le champ de gravitation tend vers zéro les équations se réduisent à celles des piles à jonction liquide-liquide où la force électromotrice est indépendante du potentiel de gravitation.

Influence des impuretés sur la vitesse de dissolution du zinc dans l'acide sulfurique; Piontelli R. (*Chimica e industria*, 1940, **22**, 109-118). — Etude de l'influence de différents métaux dans les alliages, soit comme phases distinctes au contact avec le Zn, soit comme cathions dans les solutions d'attaque. Cette influence dépend, dans tous les cas, de leur aptitude à fonctionner comme électrodes à H_2 faiblement polarisables. Dans le dernier cas, cependant, on doit tenir compte aussi des facteurs qui définissent la cinétique des procédés de déplacement, et de la structure des dépôts. Pb ajouté sous forme d'alliage, de 0,026 à 2,6 0/0 a une action d'abord accélératrice, puis retardatrice, sur la dissolution de Zn. Cu en alliage à 0,19 0/0 a toujours une action accélératrice.

La couche double électrique. Introduction générale; Rideal E. K. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 1-4). — L'auteur résume les théories sur l'origine et la structure de la couche double dans les colloïdes : ionisation, adsorption, grandeur de l'ionisation, stabilité du système colloïdal, sont successivement envisagés.

Théorie de la couche double. Mémoire préliminaire; Kruyt H. R. et Overbeek J. T. G. (*Trans. Soc., Faraday Soc.*, 1940, **36**, 110-116). — On rappelle succinctement quelques étapes de la théorie et les difficultés concernant l'électrophorèse; la mesure du potentiel électrocinétique est douteuse si on le déduit des mobilités. On expose une méthode due à de Bruyn, qui déduit ζ d'une mesure de potentiel. Elle consiste à ajouter au liquide (suspension de IAg) une petite quantité de sel neutre (INa) ; on mesure la différence de

potentiel entre une électrode de IAg et une électrode de référence, avant et après établissement de l'équilibre d'adsorption (V_0 et V). On montre que $V-V_0$ est égale à la différence de potentiel totale de la couche double. Si on ajoute alors à cette suspension chargée par des ions I^- des électrolytes différents (nitrates de Na, Ba, Ce), on réduit $V-V_0$ qui tend vers une limite, potentiel de la couche de Stern. On rappelle les relations entre ζ et la stabilité ; elles sont certaines, mais encore mal connues.

La densité de charge électrocinétique envisagée comme fonction de l'épaisseur de la couche double; Ham A. J. et Dean E. D. M. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 52-57). — D'après Gouy, en attribuant à la couche double une épaisseur donnée, la densité de charge à une interface est reliée au potentiel électrocinétique. On a identifié ensuite l'épaiseur avec la distance caractéristique $1/\chi$ de Debye-Hückel. Henry (*Proc. Roy. Soc.*, 1931, **133 A**, 106) a enfin introduit un facteur de correction $f(\chi a)$, où a est le rayon de la particule, dans l'équation de Smoluchowski. On obtient ainsi pour la vitesse de cataphorèse et le potentiel électrocinétique deux formules :

$$(1)\quad u = \frac{\sigma a}{\eta(1+\varkappa a)} f(\varkappa a) \qquad (2)\quad \zeta = \frac{4\pi\eta u}{D}\frac{1}{f(\varkappa a)}.$$

On peut calculer σ et ζ à partir des mesures de mobilité. Les auteurs ont étudié la mobilité de particules d'octadécane en présence de ClNa, Cl_2Ba, Cl_3La, au p_H, à 25°. La mobilité et le potentiel décroissent régulièrement par addition des chlorures, tendant vers une limite qui dépend du chlorure. σ calculé augmente pour Na et Ba; cela tiendrait à la réduction de $1/\chi$. On a cherché à rendre χ constant en ajoutant d'avance ClNa 0,01 M; l'addition de petites quantités de Ba^{++} et La^{+++} diminue alors ζ et u. On pense qu'il s'agit, non d'une diminution réelle, mais d'une apparence venant de ce que la théorie de Gouy demande une variation trop rapide de $1/\chi$ en fonction de la concentration de l'électrolyte.

Effets de relaxation dans la couche double. Cataphorèse. Constante diélectrique; Hermans J. J. (*Trans. Faraday Soc.* 1940, **36**, 133-139). — On donne un aperçu général de la théorie, en insistant particulièrement sur les hypothèses qu'elle emploie; l'auteur en dénombre 14. La vitesse de cataphorèse s'écrit finalement :

$$u = \frac{DE\zeta}{4\pi\eta}\left[1 + \frac{\zeta}{2RT}\frac{\Sigma n_K e_K^3}{\Sigma n_K e_K^2} - \frac{5\zeta}{18RT}\frac{D\zeta}{4\pi\eta}\frac{\Sigma n_K e_K^2 \rho_K}{\Sigma n_K e_K^2}\right]$$

n_k est la concentration des ions de l'espèce k, e_k leur charge, ρ_k le facteur de frottement. Le premier terme correctif provient directement des forces électriques sur les ions de la double couche; le deuxième est dû à la distorsion de la double couche produite par l'écoulement autour de la particule sphérique. Dans le cas d'un électrolyte dissymétrique, l'ensemble des deux corrections peut atteindre 100 0/0. La distorsion de la double couche produit un dipôle, d'où une variation de la constante diélectrique que l'on calcule et dont la valeur relative est de l'ordre de la concentration en volume de la substance dispersée. Cette variation semble avoir déjà été aperçue expérimentalement, mais attribuée à d'autres raisons.

Potentiels d'écoulement et conductibilité superficielle; Rutgers A. J. (*Trans. Faraday Soc.*, 1910, **36**, 69-80), — Le potentiel d'écoulement est donné par la relation de Helmholtz, dont l'auteur rappelle la démonstration ; ζ désigne le potentiel électrocinétique,

$$(1)\qquad \frac{E_1}{P} = \frac{D\zeta}{4\pi\eta\sigma}$$

η la viscosité et σ la conductibilité spécifique; ζ et σ sont fonctions de la concentration en électrolyte. L'expérience donne pour ζ une courbe non conforme à la théorie. L'auteur admet, comme d'autres avant lui, que la discordance vient d'une conductibilité superficielle, d'autant plus importante que le capillaire est plus fin. On admet que la valeur de ζ déduite de (1) est apparente et liée à la valeur réelle ζ_0 par la relation :

$$(2)\qquad \zeta = \frac{\zeta_0}{1 + \frac{2\sigma_s}{r\sigma}}$$

σ_s est la conductibilité superficielle, r le rayon du tube. En employant plusieurs tubes de même verre (rayons de 0,01 à 0,04 cm.) la relation (2) permet l'élimination de σ_s et le calcul celui de ζ_0. D'autre part, en admettant les équations de Poisson et de Boltzmann, on peut calculer la charge q de la couche diffuse par cm²; pour ClK à 25°, on trouve :

$$(3)\qquad \log q\ 4{,}25 - \frac{\zeta_0}{116} + 1/2 \log c \ (\log_{10} \zeta_0 \text{ en } mV).$$

L'épaisseur de la couche double est ensuite donnée par la relation de Gouy (4).

$$(4)\quad d = -\frac{D\xi_0}{4\pi q} \text{ (D, constante diélectrique de la solution).}$$

On décrit l'appareillage employé et on donne les résultats pour des solutions de ClK, ClH, Cl_2Ca, $(NO_3)_3Al$. D'après les valeurs de q et les mobilités des ions, on peut calculer la valeur de σ_s ; on trouve des valeurs 10 à 15 fois plus faibles que celles qui interviennent dans la formule (2). On en déduit que la charge q est probablement la différence de deux charges importantes de signe contraire situées au voisinage de la paroi et dont le maintient à cet endroit exige l'intervention de forces autres que les forces électrostatiques supposées dans l'établissement de la formule (3). La discordance entre les ζ expérimental et calculé explique probablement aussi celle qui existe entre les valeurs calculée et observée de la conductibilité d'une solution colloïdale.

Equations électrocinétiques et conductibilité superficielle. Revue de la théorie de la couche double diffuse des solutions colloïdales ; Bikerman J. J. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 154-160). — L'introduction d'une conductibilité superficielle oblige à modifier plusieurs des équations électrocinétiques. Le champ réel n'est pas égal au champ appliqué ; on calcule sa valeur et on montre qu'elle dépend du diamètre du capillaire. La valeur de ζ calculée par la formule de Helmholtz doit donc être corrigée; on vérifie ainsi que le maximum de mobilité observé aux faibles forces ioniques n'indique pas un maximum de ζ. De même le calcul de la charge est changé ; de la variation de la mobilité on ne doit plus déduire que la densité superficielle change. La même cause explique que les conductibilités d'une solution colloïdale et d'une solution électrolytique ne semblent pas s'ajouter. En courant alternatif, on explique la polarisation des membranes par les variations de la constante diélectrique. Enfin il semble qu'on peut décider s'il faut faire $D=1$ ou $D=80$ dans les formules. Les deux hypothèses conduisent à des valeurs très différentes de la conductibilité superficielle et la dernière seule semble correcte.

Quelques observations sur la capacité de la

couche double aux électrodes de mercure; Barclay I. M. et Butler J. A. V. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36,** 128-133). — On rappelle les différents procédés de mesure de la capacité de la couche double : utilisation des relations de l'électrocapillarité; mesure du courant permettant de maintenir V constant pendant l'augmentation de la surface; mesure de dp et dV; mesures de C avec un courant alternatif de très basse fréquence. Les auteurs reprennent la méthode de mesure de dq et dV; on forme des surfaces fraîches de Hg qu'on polarise aussitôt cathodiquement; on inscrit la courbe de charge avec un oscillographe cathodique. Les oscillogrammes montrent deux états de la surface: 1° pour les potentiels plus positifs ($E_h > -0,3$), la capacité est de l'ordre de 50 microf. par cm^2; 2° pour les potentiels plus négatifs, elle est de 22 environ. C'est la première fois qu'on observe l'état (1) dans les expériences de charge qui sont ainsi en concordance avec les résultats de Philpot (*Phil. Mag.*, 1932, **13,** 775) obtenus par l'extension de la surface. On n'a trouvé aucune indication d'une apparition d'hydrogène sur l'électrode avant le dégagement régulier. Les surfaces neuves et vieilles donnent les mêmes résultats; l'hydrogène ne reste donc pas adsorbé. On doit rejeter les théories de la surtension qui supposent une adsorption d'hydrogène moléculaire. On a essayé l'effet de substances actives capillairement; l'alcool amylique tertiaire déforme nettement les courbes de charge.

L'étude de la couche double à l'interface métal-solution, par les méthodes électrocinétiques et électrochimiques; Frumkin A. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36,** 117-127). — Un court historique rappelle les discordances qui ont subsisté longtemps entre les propriétés de l'interface métal-solution déduites de différentes méthodes : mesures de charges, de capacité de double couche, données électrocapillaires, etc. On a pu concilier les résultats éléctrocinétiques et électrochimiques pour le charbon actif en faisant absorber de l'oxygène qu'on déplaçait graduellement par de l'hydrogène. La charge, le potentiel varient graduellement et le zéro de charge coïncide avec le zéro d'absorption. De même Pt platiné porté à un potentiel d'hydrogène réversible adsorbe les cathions; sa charge négative disparaît pour des potentiels plus positifs et il adsorbe les anions. A des potentiels suffisamment positifs, l'adsorption des anions décroît, par suite de l'oxydation de la surface. On a pu retrouver le point de charge nulle en étudiant la déviation d'un fil de Pt platiné dans un champ électrique. On dit quelques mots des recherches nombreuses effectuées sur le point de charge nulle du mercure. Les expériences sur le mouvement d'une goutte de mercure dans un champ utilisent en réalité les courants liquides superficiels dus à la variation de la tension superficielle du mercure. Un résumé est ensuite donné des expériences électrochimiques utilisant la surtension d'hydrogène sur une cathode de mercure. En ajoutant des cathions polyvalents, on augmente la surtension, par suite de la réduction de la couche diffuse de Gouy. La structure de la couche double a été étudiée par des mesures de capacité, faites directement avec du courant alternatif à une période et un galvanomètre. Pour des solutions assez étendues de ClK, cette capacité présente un minimum très net au point de charge nulle, conformément à la théorie de Stern. On montre comment on peut tirer de ces mesures le potentiel électrocinétique de Stern, ou plus exactement la différence de potentiel entre le métal et une couche située à la distance d'un rayon ionique.

Sur l'électrochimie des interphrases simples, en particulier celles entre le mercure et les solutions d'électrolytes; Craxford, S. R. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36,** 85-101). — Revue des principes et des résultats expérimentaux de l'électrocapillarité. L'exposé contient d'abord des considérations sur la nature des diverses adsorptions aux limites de phases, puis les fondements thermodynamiques (équations de Gibbs pour l'interphrase non polarisable et de Lipmann pour l'interphase complètement polarisable). Il passe en revue les théories de Helmholtz, Gouy et Stern; appliquées à l'interphase mercure-solution, ces théories indiquent une interphase complètement polarisable; on indique les raisons qui permettent de rejeter la théorie de la polarisation de concentration. Viennent ensuite les données expérimentales: valeur de la charge superficielle, comparaison avec $d\gamma/dV$, étude du maximum de la courbe électrocapillaire, parcours de la courbe charge potentiel du côté des potentiels négatifs et des potentiels positifs, décomposition de la courbe positive etc. Bon résumé de l'état actuel de la question.

Etude de la tension superficielle entre le mercure polarisé et une solution aqueuse d'acide sulfurique; Bon F. (*C. R.*, 1940, **210,** 597-569). — L'auteur a étudié par la méthode des gouttes les variations de la tension superficielle Hg-SO_4H_2 aqueux avec la concentration de la solution. pour une même différence de potentiel appliquée Hg anodique-solution-Hg cathodique. Les courbes tensions superficielles-logarithmes des concentrations présentent un palier initial suivi de parties rectilignes se raccordant par des points anguleux qui se retrouvent dans les courbes d'électropillarité correspondantes. La concentration superficielle du corps dissous dans la couche de psssage Hg polarisé-SO_4H_2 aqueux est indépendante de la concentration de la solution pour chacune des portions de droite considérées, mais est fonction du voltage qui détermine l'inclinaison de ces droites.

Concentrations ioniques aux interfaces; Hartley G. S. et Roe J. W. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36,** 101-109). — La dissociation d'un acide faible HAc en ses deux ions peut être envisagée de deux façons différentes. En introduisant le facteur d'activité f, on peut écrire :

$$(1) \qquad [K\text{HAc}] = [\text{Ac}^-][\text{H}^+].f^2,$$

où les parenthèses indiquent les concentrations. La théorie de Debye donne :

$$f^2 = \mathbf{e}^{-\frac{\varepsilon_2}{DRT}\cdot\frac{\varkappa}{1+\varkappa a}},$$

où χ est l'inverse de l'épaisseur de l'atmosphère ionique. D'autre part, a étant la distance d'approche minimum, on a aussi :

$$(2) \qquad [\text{H}^+]_a = [\text{H}^+]\,\mathbf{e}^{\frac{\varepsilon_2}{DRT}\left[\frac{1}{a}-\frac{\varkappa}{1+\varkappa a}\right]}$$

et, en posant :

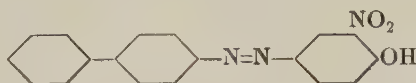
$$(3) \qquad K'[\text{HAc}] = [\text{Ac}^-][\text{H}^+]_a$$

et tenant compte de (2), on a;

$$(4) \qquad K'.\mathbf{e}^{-\frac{\varepsilon_2}{DRT}\cdot\frac{1}{a}}[\text{HAc}] = [\text{Ac}^-][\text{H}^+]\mathbf{e}^{-\frac{\varepsilon_2}{DRT}\cdot\frac{\gamma}{1+\varkappa a}}.$$

Le facteur $K'.\frac{\varepsilon^2}{DRT}.\frac{1}{a}$ doit tendre vers K puisque (4) coïncide avec (2). On voit qu'on peut utiliser la loi d'action de masses avec les concentrations « en masse », avec f, ou avec les concentrations locales, sans f. Le facteur exponentiel de K' tient à l'existence de l'atmos-

phère ionique. Les auteurs montrent que, dans les forts champs, la supression de ce facteur donne l'effet Wien-Onsager, de variation de K avec le champ. Des raisonnements du même genre montrent que, sur une particule colloïdale de potentiel électrocinétique ζ, la concentration en ions H est, près de la surface, multipliée par $e^{-\frac{\varepsilon\zeta}{RT}}$ ou $e^{-\frac{F\zeta}{RT}}$, ce qui permet d'écrire, à 25° $(P_K) = P_K-\zeta/60$. Autrement dit la constante de dissociation de l'acide est fortement changée au voisinage de la particule; il en est de même du p_H. On indique des applications possibles de cette remarque. Les auteurs en ont étudié une expérimentalement. Il s'agit de l'équilibre acide-base du diphénylazo-*o*-nitrophénol :



, dans une solution de triéthanoammoniumacétane sulfonate. L'indicateur est absorbé sur les micelles; on fait varier (H^+) par addition de triéthanolamine. Le p_H « en masse » est obtenu avec un indicateur retenu dans la phase aqueuse (*p*-nitrophénol); il est voisin de 8,0 et à peu près indépendant de C. Le p_H à la surface des micelles augmente avec C et atteint la valeur 6,3 aux faibles concentrations. De la formule $(p_H)_s = p_H + \zeta/60$, on peut tirer ζ; les valeurs ainsi obtenues coïncident assez bien avec celles déduites de la vitesse de cataphorèse.

Observations à la surface de séparation mobile dans l'électrophorèse par la méthode de Lamm; Kekwick R. A. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36,** 47-52). — Dans la méthode de Lamm (*Z. phys. Chem.*, 1928-1929), on photographie deux échelles situées à 4 cm. environ, à travers chacune des branches du tube en U de mesure. La comparaison des photos faites pendant l'électrophorèse, avec celles faites avant, donne une série de déviations, proportionnelles au gradient d'indice de réfraction. Les courbes déviation-distance dans le tube ont des formes qui permettent de voir si le liquide en expérience est unique ou s'il contient plusieurs constituants. Exemples pour des mélanges d'ovalbumine et de lactoglobuline, des sérums normaux ou pathologiques.

Méthode microscopique d'électrophorèse; son application à l'étude des surfaces ionogéniques et non ionogéniques; Abramson H. A. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36,** 5-15). — On décrit plusieurs modèles de cellules plates pouvant servir à étudier l'électrophorèse au microscope, celui-ci étant vertical ou horizontal. On a vérifié directement que ces cellules donnent, pour la mobilité, des résultats comparables à ceux obtenus dans des tubes en U par la méthode de la surface de séparation mobile. Pour un premier groupe de substances, comme l'albumine du sérum de cheval, la mobilité à l'état dissous est la même qu'à l'état adsorbé, sur quartz ou collodion: autre exemple, pseudoglobuline du même sérum. L'albumine d'œuf est le type d'un deuxième groupe où la différence entre les états dissous et adsorbé est faible, mais nette. Enfin pour les cristaux d'aminoacides la différence est très grande : 3 unités de p_H pour le point isoélectrique de tyrosine. On donne ensuite quelques résultats relatifs au parallélisme des courbes de titrage (fixation d'ions H et OH) et de la mobilité avec tentative d'explication par la théorie de Debye-Hückel-Henry. Pour les protéines, l'activité de l'ion H détermine la charge nette de la molécule en l'absence de fortes concentrations d'électrolytes. La charge de particules non ionogéniques est beaucoup plus mal connue. On donne les courbes expérimentales reliant cette charge à la concentration en électrolyte pour différentes particules (verre, collodion, graphite, silice, etc.). Considérations théoriques.

Application de la théorie de Debye-Hückel aux systèmes disperses; Audubert R. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36,** 144-153). — L'identification du potentiel électrocinétique avec le potentiel de l'atmosphère ionique de Debye permet de montrer que la variation relative de la mobilité est à peu près proportionnelle à la racine carrée de la force ionique. Cette proportionnalité n'est vraie que pour les solutions très étendues en électrolyte ; la loi limite s'applique aux suspensions de mastic, de gomme-gutte, de O_3Fe_2 et S_3As_2. Le tracé de la courbe limite permet le calcul du rayon de la particule; on trouve des rayons de l'ordre de 100 Å. Les suspensions de mastic renferment des acides faibles; en admettant que leur dissociation suit la loi d'action de masses, on peut, par un titrage, obtenir la constante de dissociation et comparer sa valeur expérimentale à celle calculée par des formules déduites de celles de Debye à l'aide d'hypothèses supplémentaires.

Potentiels d'adsorption. I. Théorie générale; Dean R. B., Gatty O. et Rideal E. K. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36,** 161-166). — La théorie est faite, d'abord pour deux phases initialement en équilibre, puis pour deux phases initialement en déséquilibre. On montre ainsi que la présence à l'interface d'une couche mince de substance insoluble, perméable au moins à une espèce d'ions, ne peut affecter la différence de potentiel entre deux phases en équilibre. Elle peut agir au plus sur des potentiels de diffusion entre les deux phases, quand la membrane offre une résistance suffisante au passage d'une espèce au moins. On donne l'expression du potentiel de diffusion dans ce dernier cas. — **II. Potentiels huile-eau;** Dean R. B. (*Ibid.* 1940, **36,** 166-173). — Les potentiels sont mesurés entre deux masses d'eau séparées par une couche d'huile, à l'aide de deux appareils différents. Les « huiles » sont des alcools, éthers et esters. On étudie les variations produites dans le potentiel d'interface par la formation d'un film d'ovalbumine; elles sont négligeables. De même un double film n'arrête pas la diffusion de colorants. On peut avoir momentanément des potentiels de diffusion entre deux gouttes dont l'une contient du bleu de méthylène. Le remplacement dn film produit de même un changement temporaire. Les potentiels de diffusion ne sont importants que si les deux gouttes d'eau sont séparées par une distance importante dans l'huile non conductrice, conformément aux résultats théoriques. — **III. Potentiels air-eau ;** Dean R. B. et Gatty O. (*Ibid.* 1940, **36,** 173-179). — On forme une couche monomoléculaire d'acide stéarique à la surface air-eau et on étudie la différence de potentiel, dans l'air ordinaire ou rendu conducteur par une source radioactive. Les ions sont attirés par la surface aqueuse et captés, ou déchargés avant retour à la phase air. Il ne se forme donc pas de double couche compensatrice; les ions transportent seulement le courant pour les appareils de mesure.

Electrocinétique. XXII. Potentiels électrocinétiques de SO_4Ba en solutions d'électrolytes et d'éthanol à 50 0/0; Ruyssen R. G. (*J. phys. Chem.*, 1940, **44,** 265-275). — Préparation spéciale de SO_4Ba à partir de solutions équimoléculaires. Les potentiels d'écoulement avec SO_4Ba précipité et chargé négativement montrent un renversement de la charge en solution de Cl_2Ba, la courbe: potentiel ζ-concentration c montre qu'il s'agit d'un cas typique d'adsorption ionique (relation linéaire entre ζ et log C). Les ions Ba^{++} adsorbés sont libérés dans des solutions $\frac{m}{10}$ de ClK. Phénomènes de même nature que pour Cl_2Ba avec BrO_3K et ClK en solution alcoolique.

Electrocinétique. XXIII. L'électrocinétique comme moyen d'étude de la structure moléculaire des composés organiques; GORTNER R. A. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 63-68). — Mesures de potentiels de filtration. La substance filtrante (cellulose ou O_3Al_2) est serrée entre deux toiles de platine servant d'électrodes. Les liquides sont forcés à travers le diaphragme sous une pression de quelques cm. de Hg; ce sont des liquides organiques : alcools aliphatiques et leurs esters éthyliques, divers dérivés du benzène. Les *f. e. m.* de filtration sont considérables : 110 volts pour la cellulose et l'acétate de propyle *n.* sous 5,57 cm. Hg. On déduit des mesures les potentiels ζ ou mieux la puissance de la couche double. Une table donne ces deux quantités; on y remarque diverses régularités comme l'augmentation du potentiel ζ de 35 mV. en passant d'un membre à l'autre d'une série homologue. A signaler aussi le changement de signe du potentiel en passant de l'alcool propylique *n.* à l'alcool iso. Il est possible que de tels changements indiquent une dissociation différente des produits sur O_3Al_2, importante dans la catalyse. A signaler aussi les grandes valeurs de ζ pour l'aniline et le nitrobenzène.

Etudes électrophorétiques de la laine; SOOKNE A. M. et HARRIS M. (*Bur. Stand. J. Research.*, 1939, **23**, 471-477). — On n'est pas d'accord sur le p_H auquel la laine est isoélectrique; la difficulté principale résulte des valeurs déterminées par des méthodes ne définissant pas les points isoélectriques. Après avoir défini l'état isoélectrique, le point isoélectrique et le point isoionique, on étudie les parties constituantes de la fibre, les études des propriétés électrophorétiques de la laine étant compliquées du fait de la structure morphologique complexe des fibres. On présente les courbes de mobilité des fibres de laine en solution et de laine pulvérisée en fonction du p_H; on donne la signification du point isoélectrique de la laine qui n'est pas toujours proche du point de stabilité maximum de la fibre.

Chimie physique de la sécaline. Etudes d'électrophorèse et de constantes de diffusion de la prolamine du seigle; ANDREWS A. C. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 842-948). — On a préparé la prolamine du grain de seigle on l'a purifiée par deux méthodes et on a déterminé certaines de ses constantes physiques; on nomme cette prolamine sécaline pour la distinguer de la gliadine du blé. La constante de diffusion à 25° de la sécaline est $D = 4{,}78 \times 10^{-7}$ cm²/sec et à 20° $D = 4{,}3 \times 10^{-7}$ cm³/sec. On a utilisé les méthodes de sédimentation pour calculer, avec cette valeur de D et avec une valeur approchée de la constante de sédimentation, le P. M. de la sécaline; on a trouvé la valeur approximative 40.000. On en déduit que le constituant principal de la sécaline doit appartenir à la classe de molécules ayant le P. M. de l'albumine d'œuf. Le point isoélectrique de la sécaline déterminé d'après les mobilités d'électrophorèse est à p_H 6,67.

Les propriétés des solutions détergentes; POWNEY J. et WOOD L. J. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940. **36**, 420-426). — Mesures des mobilités cataphorétiques de goutte d'huile dans des solutions de sels à chaîne paraffinique. Les mobilités maxima sont obtenues à des concentrations qui décroissent quand la longueur de la chaîne croît. Les variations de la mobilité avec la température ne sont pas dues seulement aux variations de viscosité du milieu salin mais aussi aux changements de l'adsorption des ions à longue chaîne sur les interfaces. On décrit également l'effet de l'addition de ClNa sur la mobilité mesurée dans les conditions ci-dessus.

Recherches électrocinétiques sur la soie naturelle; TAKADA T. et KANAMARU K. (*Koll. Z.*, 1939, **87**, 68-74). — Déterminations du potentiel ζ de la soie à l'état naturel après traitement à l'eau chaude.

MÉTAUX. ALLIAGES. SOLUTIONS SOLIDES

Les espacements des réseaux des solutions solides primaires d'argent, de cadmium et d'indium dans le magnésium; RAYNOR G. V. (*Proc. Roy. Soc. London A.*, 1940, **174**, 457-471). — Aux compositions equiatomiques, la diminution de valence du soluté augmente la distorsion du réseau dans le plan de base. En solution diluée les 3 métaux indium, cadmium et argent contractent le paramètre a proportionnellement à 1 : 2 : 5 respectivement, tandis que le volume de la cellule unité l'est dans les rapports 1 : 3 : 9. Les facteurs du paramètre a peuvent s'exprimer par 1 + (3-valence)² et ceux du volume par 1 + 2 (3-valence)². Il n'y a pas une telle régularité pour les paramètres c. Interprétations de ces résultats par la théorie des métaux dans la zone de Brillouin.

L'équilibre et les espacements des réseaux du système magnésium-cadmium; HUME-ROTHERY W. et RAYNOR G. V. (*Proc. Roy. Soc. London A.*, 1940, **174**, 471-486). — Le diagramme d'équilibre a été étudié thermiquement, microscopiquement et par rayons X. Les courbes de liquidus et de solidus passent par les points de fusion de Mg et de Cd sans discontinuité caractéristique de réaction péritectique. Les méthodes microscopiques n'indiquent pas de région à deux phases au-dessus des températures de transformation du réseau. Le composé hypothétique $MgCd_2$ de Hume-Rothery et Rowell n'est pas un véritable constituant mais un oxyde-nitrate complexe formé lors de l'exposition des alliages à l'air, il se forme d'ailleurs plus facilement lorsque la composition de l'alliage correspond à la formule $MgCd_2$. Un phénomène analogue a été noté dans le système Ni-Cr, mais on ne confirme pas la région à deux phases de Grube et Schiedt. Les distances réticulaires d'une série d'alliages ont été mesurées par rayons X à 310° C. Les premières additions de Cd au Mg provoquent une contraction du paramètre a pour la cellule unité, mais ont peu d'influence sur le rapport axial, et le paramètre c est contracté presque dans la même proportion. En augmentant la proportion de Cd, le rapport axial augmente légèrement. L'addition de Mg au Cd augmente le paramètre a, mais en même temps le rapport diminue autant que le paramètre c, chaque métal diminue donc le paramètre c de l'autre. On peut donc atteindre un état dans lequel les solutions solides dérivées du Mg et du Cd ont des espacements de réseau identiques. Ces faits sont en accord avec la théorie de Brillouin développée par Jones.

Le four électrique pour la fusion de l'acier; MELMOTH F. A. (*Trans. amer. Electrochem. Soc.*, 1940, **77**, 253-258). — Etude de l'emploi du four à arc pour la fusion des métaux, et en particulier pour la production de l'acier liquide. Malgré les faibles teneurs en S et P du métal nécessaires pour la fusion dans les fours à revêtement acide, ces fours ont pris un grand développement grâce à leur bas prix, leur meilleure production de métal et leurs scories plus visqueuses. Les fours à revêtement basique peuvent éliminer S et P, et à ce titre continuent à être utilisés largement.

Principes généraux applicables à la prépara-

tion des alliages par fusion; Portevin A. (*Rev. Métallurgie*, 1939, **36**, 429-435). — Données du problème. Principes et conditions de fusion et de préparation des alliages industriels.

Les aciers au plomb; Guillet L. (*Rev. Métallurgique*, 1940, **37**, 29-36). — Rôle général du plomb dans les alliages de décolletage. Fabrication, composition et propriétés des aciers au plomb. Industriellement, il est possible d'obtenir des aciers renfermant jusqu'à 0,3 et 0,4 0/0 de plomb, qui s'y trouve à l'état d'émulsion. Ces aciers offrent une facilité d'usinage remarquable.

Préparations micrographiques de plomb et d'alliages riches en plomb; Worner H. W. (*J. Inst. Metals*, 1940, nº **863**, p. 45. — Description des précautions à prendre pour obtenir des surfaces polies avec le plomb par la méthode habituelle. L'alundum est utlisé comme abrasif en solution savonneuse. Attaque par un mélange d'acide acétique 70 0/0-perhydrol 30 0/0.

La recristallisation des alliages de plomb à faible teneur en métal allié après travail intense; Hirst H. (*J. Inst. Metals*, 1940, nº **862**, p. 39). — Ca et Te retardent la cristallisation après laminage, sauf si l'alliage a subi un recuit avant cette opération. Etude de l'influence de Bi, Ag, Zn, Cu, Ni.

Sur le mécanisme structural du comportement des métaux aux températures élevées; Homès G. A. (*Bull. Acad. roy. Belg.*, 1939, **25**, 224-242). — Etudes successives du mécanisme de la déformation plastique et de l'écrouissage, du mécanisme de la recristallisation et du recuit, de l'évolution de la structure cristalline au cours de l'écoulement à chaud et de l'évolution de la structure et des propriétés initiales des aciers sous l'action prolongée de la température. On recherche ensuite un critère de comportement à chaud par la mesure de nouvelles constantes mécaniques des métaux.

Comportement critique des solutions solides dans la transformation ordre-désordre; Bethe H. A. et Kirkwood J. O. (*J. chem. Physics*, 1939, **7**, 578-582). — La discussion est menée en vue de la comparaison des théories de Bethe (*Proc. Roy. Soc. London A*, 1935, **150**, 552) et Kirkwood (*J. chem. Physics*, 1938, **6**, 70). On détermine les meilleures valeurs des températures de transition et anomalies des capacités thermiques Δc_v pour les réseaux cubiques simples et cubiques à faces centrées. On examine également l'influence des anomalies sur les coefficients de dilatation et de compressibilité sur la capacité thermique c_p.

Formation de solutions solides d'insertion au cours de la dissociation de l'oxyde d'argent; Faivre R. (*C. R.*, 1940, 210, 398-400). — La dissociation de OAg_2 a été suivie à la fois par des mesures manganimétriques et par analyse cristalline aux rayons X. A *T* ordinaire, il y a dissociation en O_2 et Ag très fin; mais à 200°, il y a stabilisation de OAg_2 avec accroissement du paramètre cristallin dû à la formation d'une solution solide d'insertion de Ag dans OAg_2. Ce dernier phénomène est réversible et il est possible de ramener par oxydation lente le paramètre de la solution solide à une valeur très voisine du paramètre de OAg_2. La solubilité limite maximum de Ag dans OAg_2 est de 4 0/0, de sorte que le sous-oxyde hypothétique OAg_4 ne doit être en réalité qu'un mélange de solution solide et de Ag très divisé.

Solutions solides du peroxyde d'hydrogène dans l'eau; Giguère P. A. et Maass O. (*Canad. J. Research.*, 1940, **18 B**, 66-73). — On a essayé de déterminer la composition exacte des premiers cristaux qui se séparent lors de la congélation de solutions de O_2H_2 dans l'eau à différentes concentrations. On a pris toutes précautions pour éliminer toute trace de liquide de la phase solide. Dans tous les cas on a trouvé les deux composants dans les cristaux et en proportions généralement différentes de celles de la solution mère. Les résultats sont naturellement approchés, mais prouvent amplement l'existence de solutions solides. On discute cette possibilité du point de vue de la structure cristalline des deux composants.

Relations d'isomorphisme de quelques composés organiques de constitution analogue; Cullinane N. M. et Rees W. T. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 507-514). — Extension d'un travail précédent de Cullinane et Plummer (*J. chem. Soc.*, 1938, p. 63); on a examiné les corps suivants au point de vue de leur faculté à donner lieu à des solutions solides : phénoxazine, phenothiazine (thiodiphénylamine), dioxyde de diphénylène, phénoxthionine, tianthrène, etc... Les systèmes phenothiazine + phénoxthionine et carbazole + oxyde de diphénylène forment des solutions solides à toutes les concentrations; les systèmes : dioxyde de diphénylène + phénoxthionine, phénoxazine + phénoxthionine, phénoxazine + thianthrène et phenothiazine + dioxyde de diphénylène ne forment pas de solutions solides; les autres systèmes fournissent des solutions solides dans certains domaines de concentrations. Ces résultats sont en faveur des idées de Pirsch : des composés ayant même structure spatiale forment des solutions solides indépendamment de leurs propriétés chimiques.

Etude aux rayons X d'alliages fer-nickel-aluminium riches en aluminium, après refroidissement lent; Bradley A. J. (*J. Inst. Metals*, 1940, nº **864**, p. 53). — Constitution du diagramme représentatif du système ternaire Al-Fe-Ni riche en aluminium par la méthode des poudres aux rayons X. Etude de l'influence sur ces alliages de l'addition de cobalt et de cuivre.

Le système binaire argent-tellure; Koern V. (*Acta et Commentationes Univ. Tartuensis* (*Estonie*), 1940, A XXXV, 4). — Etude des alliages Ag-Te par l'analyse thermique, la micrographie et les rayons X. Mise en évidence de deux composés Ag_2Te et $Ag_{12}Te_7$ présentant également deux variétés α et β. Ag_2Te α, stable au-dessous de 140° est orthorhombique; $Ag_{12}Te_7$ α possède une structure hexagonale.

L'application des mesures de force électromotrice aux systèmes métalliques binaires; Seltz H. (*Trans. amer. Electrochem. Soc.*, 1940, **77**, 219-243). — Etude des forces électromotrices des systèmes métalliques binaires à bas point de fusion en vue d'établir une théorie satisfaisante des solutions métalliques. Le problème est, dans certains cas, assez complexe. On montre comment on peut évaluer les propriétés thermodynamiques de la solution par des mesures de force électromotrice. Ces données thermodynamiques sont appliquées au calcul de l'équilibre des phases et au calcul des entropies, énergies libres et chaleurs de formation de quelques composés intermétalliques qui peuvent se produire dans les systèmes Cd-Sb, Pb-Bi et Zn-Sb.

La transformation α-γ du fer sous forte pression et le problème du magnétisme terrestre; Birch F. (*Amer. J. Science*, 1940, **238**, 192-211). — Détermination, à l'aide d'une méthode dilatométrique, de la variation en fonction de la pression, de la température de la transformation α-γ ou A_3 dans Fe de

grande pureté, sous 4000 kgs/cm², dans N_2 et dans Ar. La valeur moyenne pour plusieurs échantillons différents, sous 1000 kgs/cm², de la vitesse de variation de température avec la pression est de —8°,5 C/1000 kgs/cm². On tire la chaleur latente de la valeur de cette vitesse et du changement de volume. Fe α possède une certaine importance en relation avec le problème du magnétisme terrestre, puisque son existence est restreinte à une mince couche près de la surface de la terre.

Effets de l'aluminium et de l'antimoine sur certaines propriétés du laiton fondu; GARDNER B. et SAEGER M. (*J. of Research of Standards*, 1939, **22**, n° 6, 707-727). — Des additions de Al et de Sb sont faites à du laiton fondu à 85 0/0 de Cu et 5 0/0 de chacun des métaux : Sn, Zn, Pb. La présence de Al (même à raison de 0,005 0/0) abaisse la résistance à la traction au-dessous du minimum (27 lb/inch²) accepté pour cet alliage. Elle abaisse considérablement la ductibilité et légèrement la dureté Brinell. Elle augmente la résistivité qui peut atteindre 13.10^{-6} ohm/cm. avec 0,1 0/0 de Al, et abaisse progressivement la densité. La présence de plus de 0,05 0/0 de Al augmente la porosité, c'est-à-dire la tendance aux fuites sous l'effet de la compression hydraulique. La présence de l'antimoine jusqu'à 0,25 0/0 a peu d'influence sur la résistance à la traction, la ductibilité et la dureté Brinell. Elle augmente légèrement la résistance et d'une manière plus appréciable, la fluidité (pour moins de 0,15 0/0 de Sb). Contrairement à l'aluminium, elle diminue la porosité. L'examen micrographique montre que les alliages contenant jusqu'à 0,1 0/0 d'aluminium présentent une structure pelliculaire. Cette imperfection doit être associée à la faible ductibilité et à la grande résistance, ainsi qu'à l'augmentation de porosité de ces échantillons.

Caractéristiques dynamiques de tension et diagrammes de fatigue de quelques matériaux de construction; WELTER G. et MORSKI S. (*J. Inst. Metals*, 1940, n° **868**, p. 97). — Description d'un appareil de mesure et établissement de diagrammes représentant la résistance aux efforts de tension à l'état de mouvement de divers métaux et alliages : cuivre, laiton, aluminium, duralumin, zinc, aciers.

Influence de la trempe sur le module élastique de certaines catégories d'alliages; GUILLET L. fils et PORTEVIN A. (*C. R.*, 1940, **210**, 335-338). — Les alliages qui renferment des constituants homopolaires disparaissant par trempe présentent du fait de ce traitement des variations importantes du module élastique. Il en est ainsi pour les alliages Cu-Al et Cu-Sn renfermant respectivement Cu_9Al_4 et Cu_5-Zn_8. On a examiné d'autre part l'effet sur le module élastique de la transformation ordre-désordre des alliages Au-Cu et constaté que les variations du module sont relativement faibles vis-à-vis de celle de la dureté et de a résistivité.

Diffusion des gaz à travers les métaux considérée du point de vue chimique; SIMONS J. H. et HAM W. R. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 899-902). — On peut considérer la diffusion d'un gaz dans un métal comme un équilibre chimique entre le métal, le gaz et un composé gaz-métal. On est conduit aux lois classiques de la diffusion. On relie l'exposant de la pression (dans la loi de diffusion isotherme) aux constantes chimiques de la réaction dans les différents cas suivants : formation de 1 ou 2 composés entre le gaz et le métal ; formation d'un composé entre le gaz et le métal et d'un autre entre le gaz et une impureté ; formation d'un seul composé entre le gaz et le métal, ce dernier pouvant exister sous deux formes.

La diffusion de l'hydrogène à travers le cuivre exempt d'oxygène; HAM W. R. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 903-907). — Etude de la diffusion de H_2 à travers Cu entre 450 et 1050° C. La vitesse de diffusion R est donnée par la relation

$$R = Ap^yT^z e^{-b/T}$$

avec $z = 0,5 \pm 0,2$, comme pour Ni; $y = 0,50 \pm 0,01$, pour Cu pur, même à 450° C, alors qu'en présence de traces de O_2 y peut prendre des valeurs atteignant 0,8 à basse température. O_2 semble jouer le même rôle que C dans le cas de la diffusion à travers Fe et Ni, et la coupure des isothermes de diffusion disparaît dès que O_2 est soigneusement éliminé.

La cémentation; RIVA-BERNI A. (*Rev. Métallurgie*, 1939, **36**, 400-409, 446-454 ; 1940, **37**, 20-28). — Extraits d'une série de mémoires de divers auteurs parus dans *Transactions of the american Society for Metals*, 1938, p. 26. L'ensemble constitue le résumé d'une étude d'ensemble de la cémentat on.

Influence de l'atmosphère ambiante sur la fusion et la coulée du cuivre; HAYWARD C. R., ISAWA M. et THOMAS E. M. (*J. Inst. Metals*, 1940, n° **869**, p. 109). — Etude de l'action d'atmosphères d'hydrogène, d'oxygène, d'oxyde de carbone, de gaz carbonique, de gaz sulfureux et d'azote sur la coulée du cuivre fondu. On a remarqué, en particulier, que le cuivre exempt d'oxyde absorbe des quantités relativement considérables d'hydrogène avec production d'un lingot très poreux ; cette porosité est encore augmentée au cours d'une seconde coulée dans l'air par réaction de l'oxygène ambiant sur l'hydrogène dissous. Le gaz sulfureux fournit dans l'atmosphère réductrice du four du sulfure de cuivre qui se dissout dans le métal et qui dans une seconde coulée à l'air donne également un lingot poreux par oxydation de cette impureté. L'azote est sans action et, en déplaçant les autres gaz, il permet d'augmenter la bonne qualité du lingot.

Oxydation sélective des alliages d'aluminium; BIENFAIT H. (*Nature*, 1940, **145**, 190). — Controverse sur les chaleurs d'oxydation de Mg, Gl et Al au sujet d'une communication de Dobinski S. et Niestuchowski M. (*Nature*, 1939, **144**, 510) sur l'oxydation sélective des alliages d'Al.

Les applications de l'acier inoxydable; GREENAWALD P. B. (*Transamer. Electrochem. Soc.*, 1940, **77**, 197-205). — L'acier inoxydable est un produit du four électrique qui possède à l'heure actuelle de nombreuses utilisations. On peut faire varier sa dureté et ses autres propriétés physiques entre des limites éloignées. Les principaux aciers inoxydables sont le 416 (0,1 0/0 C, 13 0/0 Cr) avec S ou Se, le 303 (18 0/0 Cr, 8 0/0 Ni), le 430 (14-18 Cr), le 410 (12 0/0 Cr) et le 414 (12 0/0 Cu, 2 0/0 Ni).

Pellicule d'oxyde sur les aciers inoxydables; TOKUMITU T. (*Nature*, 1940, **145**, 589-590). — Etude par la méthode de diffraction d'électrons de toute la série des alliages Fe-Cr à différentes températures. Les deux sortes d'oxydes formés à la surface des aciers inoxydables sont α-$(Fe,Cr)_2O_3$ à basse température et $FeCr_2O_4$ à haute température. La pellicule qui se forme naturellement est formée par l'oxyde engendré aux plus basses températures, c'est-à-dire de la forme α-$(Fe,Cr)_2O_3$.

Examen de la corrosion du fer par diffraction électronique; MIYAKE S. (*Sc. pap. Tokyo*, 1936, **36**, 363-370). — Etude de la corrosion sur échantillons de

Fe immergés dans des solutions salées pendant des temps différents. On constate la formation d'une couche de rouille brune dont la partie supérieure consiste en γ-$Fe_2O_3.OH_2$ et dont on donne des écartements des anneaux. L'élimination de cette partie par lavage violent à l'eau révèle l'existence d'une couche sous-jacente ne révélant plus en général γ-$Fe_2O_3.OH_2$. Il existe une relation entre la substance constituant la surface exposée et la durée de l'immersion. Si celle-ci est inférieure à 30 min., le fer initial est décelé; après 1-20 h. le modèle de diffraction indique la formation d'une nouvelle substance inconnue, caractérisée par 2 anneaux d'où son nom de « substance à deux anneaux ». Après une durée d'immersion de 29-40 heures, la substance formée est identifiée à γ-O_3Fe_2. Après 80-100 heures, on peut déceler la présence de plusieurs produits. Relativement à la nature de la « substance à deux anneaux », l'idée admise est qu'elle est un produit intermédiaire entre γ-$O_3Fe_2.OH_2$ et γ-O_3Fe_2. En résumant un grand nombre d'études sur la corrosion du fer dans l'eau ou dans une solution salée, il semble que le processus est électrochimique, l'oxygène contenu dans la solution agissant comme dépolarisant.

Couples métalliques dissemblables; WHITMORE M. R. et TERES J. (*Ind. Eng. Chem.*, 1939, **31**, 608-617). — Détermination de la résistance à la corrosion et mesures courant-potentiel pour divers alliages utilisés dans la construction des avions.

La résistance à la corrosion des tubes de condenseurs en bronze. II. Relations potentiel d'électrode-temps; CHAPMANN J. et CUTHBERTSON J. W. (*J. Soc. Chemical Industry*, 1939, **58**, 330-334). — Ces courbes ont été établies pour divers alliages plongés dans l'eau de mer tranquille ou agitée par le passage de bulles d'air, de N_2 ou de O_2. Elles montrent que la tendance à la formation d'une pellicule protectrice est plus grande pour les bronzes riches en Sn que pour les laitons. La résistance à la corrosion des alliages à la résistance élevée est augmentée si l'on soumet ces derniers à un prétraitement simple qui favorise la formation de la pellicule protectrice.

Altération des métaux par certains acides organiques dissous dans les liquides non aqueux; DUBRISAY R. (*C. R.*, 1940, **210**, 533-534). — Des essais d'attaque de lames de Cu, de Zn et de Cd par les acides forméniques dissous dans des solvants organiques en présence d'air et d'humidité ont donné des résultats positifs quelle que fût la position des lames, à savoir plongeant simultanément dans la phase aqueuse et la phase organique, ou uniquement dans l'une ou l'autre. L'auteur donne l'interprétation des différents modes de corrosion.

Sur l'attaque des métaux; KARPEN V. (*C. R.*, 1940, **210**, 371-374). — L'attaque d'un métal est déterminée par l'absence d'équilibre statistique entre les cathions et les électrons du métal et ceux de la solution. Cette considération permet d'établir une formule déduite de l'expression de la différence de potentiel entre métal et électrolyte en contact donnée dans une note précédente (*ibid.*, 1939, **209**, 509).

Analyse aux rayons X des produits de corrosion des tôles galvanisées; MORRAL F. R. (*Trans. amer. Electrochem. Soc.*, 1940, **77**, 147-154). — L'analyse aux rayons X par la méthode de diffraction de Debye-Scherer-Hull des produits de corrosion de plusieurs échantillons de tôles galvanisées du commerce a montré la présence de OZn, CO_3Zn, $2CO_3Zn.3(OH)_2Zn$ et d'autres sels basiques de Zn. La composition des produits de corrosion ne dépend pas seulement de la composition chimique du revêtement mais aussi des conditions de milieu auxquelles les tôles sont exposées.

Recherches sur la corrosion par les sols. Matériaux résistants et essais spéciaux; LOGAN K. H. (*J. Research. N. B. S.*, 1939, **23**, 515-541). — Les recherches commencées en 1922 ont établi qu'une corrosion rapide était opérée par les sols sur les tuyaux habituellement utilisés. Des matériaux plus résistants furent fabriqués et en 1932 on les enfouit dans quinze terrains corrosifs pendant deux ans et plus. L'article donne les résultats de l'examen d'un groupe de 1600 échantillons environ comprenant 47 métaux et alliages et 11 types de revêtements protecteurs ayant séjourné sous terre entre 5 et 9 ans. L'addition au fer de petites quantités de Cr, Cu, Ni et autres éléments ne semble pas avoir d'influence nette sur la résistance à la corrosion, mais des teneurs importantes de Cr et Ni, ou de Cu et Ni, diminuent fortement la perte de poids et la profondeur des cavités; le Cu et ses alliages se corrodent bien plus lentement que les composés du fer. D'une manière générale, les revêtements se montrent efficaces, surtout l'émail et l'ébonite.

Essais à la goutte pour les mesures d'épaisseur des revêtements de zinc et de cadmium sur l'acier; BRENNER A. (*J. Research. N. B. S.*, 1939, **23**, 387-403). — La méthode consiste à faire tomber sur la couche protectrice des gouttes d'une solution corrosive jusqu'à pénétration : l'épaisseur de la couche s'obtient en multipliant le nombre de secondes exigé pour la pénétration par un facteur préalablement déterminé pour le réactif et le revêtement considérés. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec un acide sulfochromique à 200 g. CrO_3 et 50 g. SO_4H_2 par litre, ce réactif ayant l'avantage d'être applicable aux différents types de revêtements à base de Zn ou Cd : la précision de la méthode atteint alors 12 0/0. Elle a été comparée aux autres méthodes (du jet, microscopique et magnétique) : les deux premières donnent de mauvais résultats dans le cas considéré; la dernière est satisfaisante, sauf pour les couches minces sur métaux bruts.

Une théorie de la formation de la couche protectrice d'oxyde sur les métaux; MOTT N. F. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**. 1175-1177). — L'auteur considère qu'à l'interface métal-oxyde les atomes métalliques se dissolvent dans l'oxyde et s'y dissocient en ions et électrons : il explique ainsi, à l'aide de la constante de diffusion des ions dans l'oxyde, que pour certains métaux (zinc) la couche d'oxyde croît régulièrement, alors que pour d'autres (aluminium) elle cesse pratiquement de croître après avoir atteint une certaine épaisseur. — ID., (*ibid.*, 1940, **36**, p. 472-483). — L'auteur établit, en partant des mêmes vues que dans l'article précédent, une loi logarithmique pour la croissance de la couche protectrice : $x = k \log (at + e)$ x étant l'épaisseur et t le temps. Il montre dans quelles conditions on doit s'attendre à trouver la loi plus familière : $x_2 = c^{te} \times t$. Dans certains cas, pour les couches épaisses, la théorie donne $x_3 = c^{te} \times t$. En outre l'article contient une application de ces calculs à la formation des films à la surface des alliages.

PROPRIÉTÉS DES SURFACES — ADSORPTION — COLLOIDES

La thermodynamique des interfaces dans les systèmes à plusieurs constituants; Guggenheim E. A. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 397-411). — L'auteur reprend les raisonnements de Verschaffelt (*Bull. Acad. Roy. Belgique*, classe sciences, 1936, **22**, nº 4, 373) sur une interface plane en considérant cette interface comme ayant une épaisseur finie (alors que Gibbs se servait d'une surface mathématique d'épaisseur infiniment petite). On aboutit à des formules reliant la tension interfaciale à la température et à la composition de l'une des phases limitrophes ; la pression n'est pas introduite en tant que variable indépendante. Les relations obtenues sont indépendantes de l'épaisseur, arbitrairement choisie, de la couche interfaciale. Généralisation de ces résultats au cas des interfaces courbes.

Angles de contact des couches multiples; Bikerman J. J. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 412-416). — Description d'une méthode de mesure de grands angles de contact entre un liquide et un solide, basée sur la détermination de la dimension des marques laissées par des gouttes, sur des surfaces planes. Mesures des angles de mouillage (dans l'air) entre l'eau et les couches multiples des types *x*, *y* et *z* décrites précédemment par Bikerman. Les résultats montrent que des films *y* sont formés lorsque l'angle est de 90 0/0; des angles plus grands correspondent à des couches *x* et des angles plus faibles à des couches *z*. Discussion des relations de Langmuir.

Vieillissement des surfaces de solutions. V. Calcul de la vitesse d'enrichissement activé de la benzopurpurine à la surface de ses solutions; Doss K. S. G. (*Koll. Z.*, 1939, **87**, 272-276). — Selon l'auteur les molécules de benzopurpurine qui viennent à la surface de la solution dépassent celle-ci par leurs extrémités faiblement hydrophiles. En considérant ce fait (supposé ou constaté ?) qui est en contradiction avec ceux couramment admis, l'auteur esquisse une théorie nouvelle pour expliquer la rapidité avec laquelle à l'interface air-liquide les molécules de la matière colorante viennent se concentrer. Les calculs établis selon cette théorie paraissent en bon accord avec les constatation expérimentales.

« Cybotaxis » (existence de groupes structuraux liquides) aux interfaces; Hazlehurst T. H. et Neville H. A. (*J. phys. Chem.*, 1940, **44**, 592-600). — Les phénomènes cybotactiques à l'intérieur d'un liquide ne sont que transitoires par manque de fixation ou influence directionnelle; mais à une interface ils deviennent assez forts et persistants pour approcher de la stabilité des cristaux. Expériences à des interfaces avec des gouttes « roulantes » ou des bulles d'air (photographies) pour divers liquides ; description et interprétation des phénomènes. Etude de la stabilité dans différents systèmes, thixotropiques et autres.

Dessins formés par de fines couches de graisses ou liquides visqueux; Kumler W. D. (*J. phys. Chem.*, 1940, **44**, 612-618). — Il se forme des arabesques à la surface des graisses ou des liquides visqueux quand ces substances sont en faible épaisseur et soumises à des variations brusques de pression (photographies) ; ces dessins correspondent à des solutions de continuité dans la substance et n'ont rien à voir avec les cristaux liquides, ils ne dépendent que des propriétés physiques des corps (viscosité et ténacité).

Une étude des films formés à l'interface entre deux liquides; Alexander A. E. et Teorell T. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 727). — Partie I. *Méthode expérimentale.* — Examen critique des methodes applicables à la détermination de la tension interfaciale en présence d'une couche monomoléculaire insoluble (en particulier dans le cas eau-benzène) ; on n'a retenu que la méthode de la plaque de Wilhelmy. On maintient la surface constante pour éviter les fuites, et on augmente la concentration par injections successives de matière insoluble. D'autre part on mesure la différence de potentiel électrique due à l'interface par la méthode ordinaire de l'électrode au polonium, en opérant sur des couches très minces de benzène (de 1 à 2 mm.). — Partie II, *Résultats expérimentaux.* — On donne les courbes reliant la force à la surface pour deux protéines (gliadine et albumine du sérum), et pour la lécithine et la lysolécithine, dans le cas de l'interface eau/benzène. Aux faibles pressions les films sont beaucoup plus étendus qu'à l'interface air/eau ; aux pressions élevées ils approchent des valeurs relatives à l'interface air/eau. La formule $(F-F_0)(A-A_0) = c^{te}$ est vérifiée (F étant la force et A l'aire) ; dans le passage du cas air/eau au cas benzène/eau le terme F_0 disparaît sans que A_0 change sensiblement, conformément à la théorie de Langmuir.

Une étude des films formés à l'interface séparant deux liquides. III. Un effet spécifique des ions calcium sur les couches monomoléculaires de képhaline; Teorell T. et Aborg C. G. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 1200-1207). — Effet des ions calcium sur les couches de képhaline formées aux interfaces air/eau ou benzène-eau. A l'interface air/eau l'effet est peu sensible, à la surface de séparation benzène/eau les ions produisent une stabilisation de la képhaline qui empêche sa dissolution dans le benzène, les ions potassium, sodium ou magnésium ne produisent pas d'effet analogue dans les mêmes conditions.

Interaction moléculaire dans les couches monomoléculaires : association entre les amines et les acides organiques; Cockbain E. G. Schulman J. H. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 716-727). — On a étudié l'interaction des couches monomoléculaires d'octadécylamine et des acides organiques dissous dans la solution qui supporte cette couche ; on a employé dans ce but la méthode des pressions et des potentiels superficiels, La plupart des acides considérés étaient d'un type donnant une forte interaction polaire et une force de Van de Waals faible avec la couche d'amine. On a déterminé la réactivité d'un acide en cherchant la concentration la plus faible à laquelle il commence à influencer les propriétés de la couche monomoléculaire. Les acides se divisent ainsi en deux groupes : 1° ceux qui contiennent peu de groupes acides et un résidu non polaire faible; ceux-là agissent faiblement sur l'amine ; 2° ceux qui sont riches en groupes acides (l'acide tannique par exemple); ces derniers agissent fortement sur la couche monomoléculaire.

Couches monomoléculaires d'un sulfate d'éther-sel à longue chaîne; Stenhagen E. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 496-499). — La forte affinité de l'eau pour le groupement $-O-SO'_3$ fait qu'il est nécessaire d'y attacher une chaîne hydrocarbonée très longue pour obtenir une couche monomoléculaire insoluble sur l'eau. Le présent travail concerne le sulfate du docosyle de sodium étalé sur des solutions de divers p_H. La couche monomoléculaire se solidifie facilement (pour des pressions de quelques dynes et une surface par molécule de 26 A) dans le cas des solutions neutres ou alcalines ; cela montre qu'il y a une forte interaction entre les groupements sulfate à l'état ionisé. A

$p_H 2$ au contraire l'ionisation est diminuée et la solidification est moins facile.

Films superficiels d'albumine dénaturée par la chaleur ; Stållberg S. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 1416-1420). — Etude des films superficiels donnés par l'albumine du sérum naturelle ou dénaturée. La dénaturation est accompagnée d'une augmentation marquée de l'aire (jusqu'à 15 0/0) et par une modification de la compressibilité, de la rigidité et du point de gélification ; par contre elle ne produit aucune variation du moment polaire.

Nouvelle méthode pour répandre des couches monomoléculaires d'albumine et des mélanges d'albumine et de substances lipoïdes ; Stållberg S. et Teorell T. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 1413). — On peut employer à cet effet comme so vant l'a cool propylique normal ou iso (en solution aqueuse à 60 0/0) contenant 0,5 mol./g. d'acétate de sodium par litre.

Sur les membranes minces de protéines; Gatty O. et Schulman J. H. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 1510-1513). — On peut étendre des fils monomoléculaires stables de protéines sur des toiles de fils de métal ou de soie. Ces films sont imperméables au bleu d'isamine, mais suffisamment perméables à ClNa.

Viscosité des couches superficielles de protéines ; Joly M. (*J. Chim. phys.*, 1939, **36**, 285-295). — La viscosité des couches superficielles de protéines a été mesurée par la méthode d'oscillation, l'équipage mobile de l'appareil étant constitué par une couronne de mica paraffiné reliée à frottement doux à la masse oscillante par deux petits tubes verticaux en aluminium. Le calcul du coefficient de viscosité permet une précision de 1 0/0. Les mesures exigent que la pression et la surface soient maintenues constantes par prélèvement de matière, pour éviter les variations spontanées dues au vieillissement. Dans ces conditions les résultats démontrent l'existence de deux sortes de couches : les couches A, très fluides et très stables, les couches B, très visqueuses et susceptibles de vieillissement. Les couches B présentent par compression une gélification superficielle réversible redonnant par détente la couche visqueuse mais avec une légère hystérèse. L'hémoglobine présente une anomalie de viscosité bien avant la gélification. Les variations de p_H du support et la température ont une influence très sensible sur la viscosité des protéines. D'autre part, les propriétés des couches B dépendent nettement de l'origine de la protéine.

Changements de phases et transformations d'ordre plus élevé dans les couches monomoléculaires ; Dervichian D. G. (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 931-948). — L'auteur définit les différentes phases qui peuvent se présenter dans les films monomoléculaires et établit l'étroite relation entre ces phases bidimensionnelles et les phases tridimensionnelles habituelles. Il définit ainsi l'état « gazeux », l'état « liquide » (liquid expanded), l'étal » mésomorphe » (liquid condensed) et l'état « solide ». Il définit également les températures critiques de liquéfaction (au-dessous de laquelle le film gazeux devient liquide par compression) et de cristallisation (au-dessous de laquelle le film liquide devient mésomorphe par compression), ainsi que les températures de solidification, de début de dilatation de la phase mésomorphe (transformation de Labrouste) et de liquéfaction. On observe de même l'existence d'un point triple. A ces différents états correspondent des aires par molécule bien définies, en relation étroite avec les dimensions moléculaires. L'auteur discute en détail l'allure des isothermes aire-pression selon la position relative des deux températures critiques. Aux changements d'état (transformations de premier ordre) correspondent des points singuliers des courbes de compressibilité, de viscosité, de moment dipolaire apparent (transformations d'ordre supérieur) qui se manifestent encore au-dessus des températures critiques pour des aires par molécule égales à celles auxquelles se produisent les changements de phase aux températures inférieures aux températures critiques. Dans certains cas (triglycérides) on peut mettre en évidence un état vitreux qui peut être beaucoup plus stable dans le film que dans la substance prise en masse. Seuls les films mésomorphes peuvent donner des films à couches multiples suivant la technique de Langmuir-Blodgett. L'auteur attire enfin l'attention sur l'intérêt de l'étude des films monomoléculaires, qui permettent de réaliser l'équivalent de pressions énormes, et sur les précautions d'opérer sur des films dans le même état, lorsqu'on compare des films de substances différentes.

Propriétés des couches « paucimoléculaires » ; Radulescu D. et Radulescu Fl. (*Koll. Z.*, 1939, **87**, 241-251). — Des formules pour calculer l'adsorption et la désorption des vapeurs d'un liquide adsorbé par un solide poreux ont été proposées par l'un des auteurs avec Zilenschi. Dans le présent mémoire il est question d'isothermes de désorption du Cl_4C incorporé au gel de silice. Les constatations expérimentales sont les suivantes : lorsque la couche du liquide adsorbé est formée de molécules clairsemées (couches paucimoléculaires) les équilibres sont instables. La distance entre ces molécules adsorbées est moins grande que celle des molécules dispersées dans le liquide. Les surfaces qui enveloppent les particules de l'adsorbant se touchent. Les calculs numériques concernant ces couches établis selon la théorie des auteurs sont en bon accord avec les déterminations expérimentales.

Sur les propriétés électriques et photoélectriques des couches très minces de potassium sur verre ; Maciuc G. (*Bull. Soc. Roumaine de Phys.*, 1939, **40**, 3-11). — Etude expérimentale des relations existant entre la résistance électrique, l'émission photoélectrique et l'épaisseur de couches très minces de K déposées sur une surface de verre, en utilisant les raies 5779, 5461, 4358 et 4047 Å du Hg. Dans le domaine des couches les plus minces, le logarithme du courant photoélectrique augmente proportionnellement au nombre d'atomes de K déposés par évaporation, tandis que le logarithme de la résistance électrique diminue proportionnellement à ce même nombre. Ceci montre l'identité des photoélectrons et des électrons de conductibilité dans les couches les plus minces de K.

Sur la formation du miroir argentique ; Loiseleur J. (*C. R.*, 1939, **209**, 993-994). — La formation du miroir repose sur l'intervention active des charges de la paroi de verre : la charge négative de cette paroi provoque initialement la floculation de la particule métallique dans un état intermédiaire entre l'état métallique et l'étal colloïdal ; le film élémentaire d'Ag reproduit la charge initiale de la paroi et permet la répétition indéfinie du cycle.

Pellicules translucides d'alumine ; , Vollrath R. E. (*J. phys. Chem.*, 1940, **44**, 401-404). — Préparation de minces pellicules d'alumine par oxydation cathodique de feuilles d'Al. de 0,02 mm. d'épaisseur. Schéma et description de l'appareillage. En cette épaisseur, sur 2 cm. de largeur, la vitesse d'oxydation est de 2 cm. par heure environ ; on a pu oxyder des feuilles d'Al. jusqu'à 0,005 mm. d'épaisseur, mais au delà il devient impossible de les retirer de

l'électrolyte. Ces pellicules d'alumine sont flexibles et ne cassent que pour un pliage aigu, probablement parce qu'elles conservent la structure cristalline de la tôle; leur transparence est analogue à celle du papier de soie et toutes les marques de la tôle (rayures, etc.) y sont reproduites.

Remarques sur la formule de Gibbs et les formules d'adsorption ; BOUTARIC A. (*J. Phys.*, 1940, **1**, 99-102). — L'auteur donne une démonstration simple de la formule de Gibbs relative à l'adsorption mettant nettement en évidence les hypothèses sus lesquelles elle repose et la portée des indications qu'elle est susceptible de fournir. A partir de diverses relations qui ont été proposées pour lier la concentration d'adsorption par unité de surface u à la concentration c de la solution, il montre que la relation entre la diminution $p = \gamma_0 - \gamma$ de la tension superficielle due à la présence des molécules adsorbées et la concentration u de ces molécules est de la forme générale $p = RTu/m$; m devenant égal à l'unité lorsque l'adsorption est régie par la formule de Langmuir-Perrin. Inversement, à partir des lois qui relient la tension superficielle de la solution à la concentration u des molécules adsorbées superficiellement, l'auteur retrouve les diverses formes que peuvent prendre les relations reliant u et c.

Adsorption activée de N_2 sur le fer à 23° et 100° C; synthèse de NH_3 ; BEECK O. et WHEELER A. (*J. Chem. Physics.*, 1939, **7**, 631-632). — Par la méthode utilisée précédemment pour le Ni on obtient des films par adsorption de N_2.

L'adsorption de l'acide lauryl-sulfonique à la surface de sa solution aqueuse et le théorème de Gibbs ; MAC BAIN J. W. et WOOD L. A. (*Proc. Roy. Soc. London A.*, 1940, **174**, 286-297). — De nombreuses mesures à l'interferomètre montrent qu'il y a adsorption positive dans toutes les solutions diluées de cet acide. Ceci est confirmé par des mesures dynamiques sur cet acide et sur le butyl-benzène sulfonate de sodium ainsi que sur l'acide butyl-benzène sulfonique. Pendant les premières minutes le temps n'a aucune influence mais ensuite les tensions superficielles des solutions d'acide lauryl-sulfonique changent après des périodes variant de quelques heures à quelques jours. Cette tension est minimum pour l'acide 0,0062 n et le théorème de Gibbs prévoit une adsorption nulle suivie d'une adsorption négative, contraire aux valeurs positives trouvées actuellement.

La préparation des charbons actifs à partir des noyaux de fruits. I. ; IONESCO-MATIU A. et MAIOBOVICI C. (*C. R. Inst. Sc. Roumanie*, 1939, **3**, 488-496). — Etude de la préparation de charbon actif en partant de noyaux d'abricots concassés en fragments de 1 à 3 mm. On compare les différents procédés d'activation par PO_4H_3, SO_4H_2 et Cl_2Zn. **II.** ID. (*Ibid.*, 1939, **3**, 589-599). — Etude de la carbonisation des noyaux non imprégnés et imprégnés par PO_4H_3, par SO_4H_2 et par Cl_2Zn. Les propriétés des charbons actifs obtenus dépendent autant de l'activant que des températures d'activation et de calcination et de la durée de chauffe. On étudie ensuite les conditions les meilleures de lavage, séchage et stockage de ces charbons.

Influence des variations de température sur le pouvoir adsorbant des charbons actifs ; RAMAT A. (*Bull. Soc. Chim. France*, 1940, **7**, 492-495). — On expose les résultats de vieillissements artificiels opérés sur des charbons adsorbants pour masques, résultats qui confirment partiellement les faits d'expérience relatif à la baisse du pouvoir adsorbant observé après un long stockage.

Adsorption des électrolytes en considérant les coefficients d'activité, I. Adsorption d'acides par le charbon ; OSTWALD W. (*Koll. Z.* 1939, **87**, 128-149). — Dans la formule suivante :

$$f_x^{\pm} = a f_{c-x}^{\pm} + b \, ,$$

où $f_x^{\pm}$ désigne le coefficient d'activité de la solution en concentration x ; $f_{c-x}^{\pm}$, le coefficient d'activité de la solution en concentration $c - x$; a et b des constantes, proposée par l'auteur, l'on a substitué aux quantités molaires les coefficients d'activité selon Debye et Hückel. Cette formule semble en accord avec un très grand nombre de résultats expérimentaux obtenus par l'auteur et ses collaborateurs en opérant avec des charbons de différentes qualités et ClH et SO_4H_2. Cette formule n'est pas valable pour les acides faibles. Pour les domaines des concentrations extrêmes, l'auteur propose une formule plus générale :

$$- \log f_{c-x} = a . 10^{-a\sqrt{b/x + c}}$$

— **II. Adsorption par le charbon d'acides contenus dans des mélanges d'eau et de liquides organiques ;** ID. (*Ibid.*, 1939, **87**, 284-296). — L'auteur discute sur les résultats d'expériences faites par plusieurs de ses collaborateurs en opérant avec des chabons de bois et animal plongés dans des liquides tels que acide acétique, méthanol, acide picrique, acétone. C'est afin de dégager l'influence du coefficient d'activité et des propriétés diélectriques des solvants sur l'adsorption des acides par le charbon. La règle suivante a pu être énoncée : l'adsorption de l'acide est moindre lorsque la constante diélectrique du solvant est moindre. Il est apparu que le calcul des coefficients d'activité valable pour établir les formules de l'adsorption des acides forts est valable aussi pour les formules de l'adsorption de ces mêmes acides dissous dans des solvants organiques ou dans leurs mélanges aqueux. On a montré que le coefficient d'activité dépend du poids moléculaire et de la constante diélectrique du solvant. Enfin, on a souligné le fait que le coefficient d'activité d'un acide faible comme l'acide acétique, soit en solution aqueuse, soit dans les liquides organiques, ne varie pas, conformément à la formule linéaire générale propre aux acides forts. — **III. Adsorption de sels neutres ;** ID. (*Ibid.*, 1939, **88**, 144-161). — L'équation linéaire connue concernant les coefficients d'activité :

$$f_x^{\pm} = a f_{c-x}^{\pm} + b \, ,$$

où $f_x^{\pm}$ désigne le coefficient d'activité de la solution adsorbée en concentration x ; $f_{c-x}^{\pm}$, le coefficient d'activité de la solution en équilibre ; a et b des constantes, s'applique aussi aux isothermes d'adsorption de sels neutres par le charbon, les gelées de MnO_2 et d'argile purifiée. Lorsqu'il s'agit de sels dont les ions sont monovalents, le tracé est rectiligne ; lorsque l'un des 2 ions du sel neutre est polyvalent, le tracé est curviligne : mais si l'on prend en considération séparément les coefficients d'activité des cathions et des anions, le tracé redevient rectiligne. Comme dans le cas des acides forts cette règle n'est valable que pour les électrolytes fortement ionisés. Les sels tels que I_2Cd peu ionisés se comportent comme l'acide acétique.

Contribution à l'étude de la vitesse d'adsorption sur le charbon ; ANGELESCO E. et SOLOVIU E. (*Bull. Soc. Chim. Roumaine*, **20**, 1938, 197-223). — Le mécanisme de l'adsorption sur lecharbon semble être

le suivant : un premier processus d'adsorption proprement dite, dans lequel le rôle principal serait joué par les forces moléculaires, suivi d'un deuxième processus, lent, dans lequel le facteur prédominant serait la diffusion dans les capillaires du charbon.

Pression d'équilibre de l'oxygène absorbé sur charbon de bois activé; MARSHALL M. J. et FINDLAY R. A. (*Canad. J. Research*, 1940, **18 B**, 35-43). — O_2 adsorbé chimiquement sur le charbon de noix de coco activé à 20° C a une pression d'équilibre non mesurable. Les petites pressions résiduelles obtenues dans les conditions expérimentales étaient dues à la présence d'impuretés légères de O_2 employé (N_2 et gaz rares). La vitesse de l'absorption diminue rapidement à mesure que la concentration de O_2 dans le charbon augmente, et tend vers la valeur 0 pour une concentration de 84.10^{-6} mol. par gr. Cette limite coïncide avec la concentration où, dans l'adsorption physique, la chaleur d'adsorption tombe rapidement à sa valeur limite. Quand la concentration limite est atteinte, O_2 est en équilibre avec la phase gazeuse. Pour de petits accroissements de concentration, la pression d'équilibre croît linéairement, la constante de proportionnalité étant de 0,276 mm. par micromolécule, ce qui correspond à une adsorption physique.

L'adsorption des ions, sur les adsorbants polaires, en fonction de la réaction du milieu. II, L'adsorption, à partir de mélanges d'anions polyvalents, sur l'hydroxyde ferrique, en fonction de la concentration en alcalis; BALANESCO G. et IONESCO V. T. (*Bull. Soc. Chim. Roumaine*, 1938, **20**, 139-183). — Les mélanges d'anions polyvalents étudiés sont : phosphorique-arsénique, phosphorique-citrique, arsénique-sulfurique, phosphorique-oxalique, phosphorique-sulfurique, arsénique-oxalique, citrique-oxalique et sulfurique-oxalique. Le rapport Fe/anions varie de 1 à 4,62, tandis que les mélanges d'anions sont pour la plupart équivalents. Les résultats sont consignés dans de nombreux tableaux numériques. — **III. Discussion et interprétation des résultats**; ID. (*Ibid.*, p. 185-195). — Influences de la réaction du milieu (acide-neutre-basique) et de la valence et des constantes de dissociation des anions.

L'erreur d'adsorption dans la détermination des densités des gaz et l'adsorption des gaz sur la silice vitreuse; HARTLEY G. A. R., HENRY T. H. et WHYTLAW-GRAY R. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 1452-1461). — Pour mesurer les quantités adsorbées les auteurs emploient la méthode de Gray et Burt : remplissage d'un vase avec le gaz étudié à une pression donnée, désorption par l'abaissement d'une surface de mercure et compression du gaz libéré dans un capillaire où son volume est mesuré. Une surface de silice vitreuse propre et sans dépoli (par condensation de vapeur de quartz) présente les avantages suivants : 1° l'adsorption est reproductible, quel que soit le traitement subi par la surface ; 2° la désorption est complète dès la première application du vide ; 3° pour un même gaz l'adsorption est beaucoup plus faible sur la silice que sur le verre : par exemple, pour CO_2, on trouve les volumes suivants en cm^3 par cm^2 sous 760 mm. Hg et à 21° C : silice : 1,44 ; verre à la soude ; 89 ; verre d'Iéna : 20. Résultats analogues ponr C_2H_4, N_2O, O_2, A, N_2, CO et SO_2.

L'adsorption d'oxydes métalliques hydratés par la terre d'infusoires; BALY E. C. C., PEPPER W. P. et VERNON C. E. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 1165-1175). — Description d'une purification complète du kieselguhr commercial, à la suite de laquelle les propriétés adsorbantes sont absolument constantes : l'argile et les matières organiques sont éliminées par traitements répétés à l'acide chlorhydrique et les dernières traces de matières organiques sont oxydées à 600° dans un courant d'air. Le kieselguhr adsorbe les oxydes hytratés suivants : O_3Al_2, ONi, O_2Th et OCo ; des complexes d'adsorption se forment (activation) ; la couche est monomoléculaire pour O_3Al_2 et O_2Th, trimoléculaire pour ONi et OCo. Quand on fait adsorber un mélange de O_2Th et ONi une molécule de O_2Th remplace un groupe d'atomes, dans le cristal de ONi qui forme la couche adsorbée.

Note sur l'adsorption d'ions par la pectine; GLENN H. J. (*J. phys. Chem.*, 1940, **44**, 409-411). — Critique des assertions précédemment admises suivant lesquelles la pectine a une charge négative en solution, due aux ions adsorbés, et ne possède pas d'action tampon en solutions acides.

Sur le mécanisme de l'adsorption de l'eau dans un gel de gélatine; WEIDINGER A. (en collaboration avec PELSER H.) (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 64-72). — Dans le but de trouver une corrélation entre « l'eau liée » et « l'eau intramicellaire », les auteurs se sont servis de gels de gélatine renfermant Cl_2Co. Ils ont observé la couleur de ces gels qui est caractéristique pour les différentes quantités d'eau adsorbée (indication pour l'eau « libre » ou « liée ») et ont déterminé à l'aide des rayons X la grandeur de l' « espacement des chaînes latérales » (mesure pour l'eau intramicellaire) en relation avec la quantité d'eau adsorbée. Les résultats obtenus pour les gels ayant une faible teneur en Cl_2Co sont valables pour les gels de gélatine pure. L'eau liée correspond à l'eau intramicellaire et l'eau libre à l'eau intermicellaire. Dans la première partie de la courbe d'adsorption, toute l'eau adsorbée est de l'eau intramicellaire. L'adsorption intermicellaire ne commence qu'après la saturation complète des micelles avec OH_2. Dans les gels de gélatine ayant une faible teneur en Cl_2Co tout le Cl_2Co se trouve entre les micelles et n'interfère pas avec l'eau d'adsorption intramicellaire. Dans les gels ayant une teneur élevée en Cl_2Co, il semble qu'une partie du sel entre dans les micelles produisant ainsi une augmention de l'eau d'adsorption intramicellaire.

Sur la sorption de l'eau par la gélatine; POUTILOVA J. (*J. Chem. Phys., Russe*, 1938, **12**, 286-291). — L'auteur a étudié l'hydratation de la gélatine dans des solutions aqueuses de benzène, d'éther et d'acétone. Cette méthode est basée sur l'hypothèse que le benzène, l'éther et l'acétone n'agissent pas sur la gélatine ; les changements de concentration qu'on constate à la suite de l'action de la gélatine ne seraient donc dus qu'à la sorption de l'eau. Cette supposition a été vérifiée dans les cas du benzène et de l'éther, mais non de l'acétone. On a trouvé que la quantité d'eau prise par gr. de gélatine croît avec la concentration de l'eau ; les courbes obtenues satisfont à la formule connue $x = \beta c^n$, la valeur de β diminue et celle de n augmente avec la constante diélectrique du liquide employé.

Nouveaux procédés pour déterminer au moyen de la radioactivité l'adsorption d'ions sur des surfaces cristallines; IMRE H. (*Koll. Z.*, 1939, **87**, 12-21). — Comme Paneth, Fajans et Kahn l'ont montré, lorsqu'on a un système de 2 phases, solution et cristaux, par exemple, les corps radioactifs dissous se répartissent différemment dans les 2 phases. L'auteur a utilisé et modifié ce procédé dans le but d'établir de isothermes d'adsorption pour des quantités faibles du corps adsorbé. Il a opéré avec des solutions de SO_4Pb et d'acide benzoïque, contenant un sédiment de cristaux, auxquelles il a additionné une solution déter-

minée d'un sel soluble de ThB. Il a pu ainsi, par la radioactivité, mesurer la vitesse aves laquelle les atomes radioactifs se fixent à la surface des cristaux et pénètrent dans des couches de plus en plus profondes du sédiment.

Substitution de cathions dans les minéraux argileux; HOFFMANN U. et GIESE K. (*Koll. Z.*, 1939, **87**, 21-37). — Des argiles du type de la montmorillonite et de la kaolinite plongées dans l'eau ont été traitées par des solutions de $ClNH_4$ pour déterminer le nombre des cathions substituables. La contexture de ces argiles, étudiée à la radiographie, consiste en des couches planes entre lesquelles sont interposées des couches « exemptes de sels ». D'après ces constatations il apparait que les cathions substituables sont dans la montmorillonite à l'intérieur et dans la kaolinite à la surface de ces couches.

Parachor, isotherme de désorption et rayon moléculaire; RADULESCU Fl. (*Koll. Z.*, 1939, **87**, 280-284). — L'auteur prend comme point de départ la formule du parachor :

$$[P] = \frac{\sigma^{1/4} U}{D - d},$$

d'une part, et, d'autre part, la formule de Kelvin-Helmhotz :

$$\rho = \frac{2\sigma M}{DRT} \cdot \frac{1}{\eta/\ln P - \ln P_2}.$$

De ces 2 formules il en déduit une 3e :

$$r = \eta\rho = \frac{2[P]\sigma^{3/4}}{RT \ln P/P_2}$$

dans laquelle le parachor et la pression de désorption sont reliés au rayon moléculaire. Les calculs selon cette formule donnent des résultats assez voisins de ceux obtenus expérimentalement.

Essais de flottation sélective des minéraux constituants les sables noirs ; GUTZEIT G. et KOVALIV P. (*Arch. Sc. phys. nat. Genève*, 1939, **144**, 260-269). — Etude de la flottation des minerais oxydés dans des émulsions ayant pour base des produits aliphatiques sulfonés. En faisant varier le p_H de l'émulsion, et en appliquant judicieusement le phénomène de l'adsorption sélective, on arrive à séparer d'une façon assez complète les minéraux constitutifs des sables noirs : zircon, ilménite et rutile.

Mouillage et flottation en connection avec le problème de la couche de transition ; REHBINDER P. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 295-305). — Résumé des travaux effectués dans le laboratoire de l'auteur depuis 1928. En principe la flottation par écume, procédé le plus employé, exige que le minerai soit incomplètement mouillé par le liquide aqueux au contact des bulles d'air. La mouillabilité est définie comme le cosinus de l'angle de raccordement; sa diminution augmente la quantité flottée. On obtient cette diminution par addition de certains réactifs (xanthate de butyle, etc.); les substances qui diminuent la tension superficielles sont nuisibles. En discutant les expériences, on s'aperçoit que les liquides qui donnent une adsorption réversible ne conviennent pas (ex. alcools); il faut une interaction chimique. Par exemple, les acides gras fixés à la surface s'opposent au glissement du périmètre de mouillage. Une étude systématique a été faite de la variation de l'angle de contact avec la concentration ; on trouve ainsi la concentration optimum. Après avoir traité de la cinétique de l'adhésion, on rappelle la théorie de Frumkin qui montre le rôle des potentiels à la surface du solide. Cette théorie permet de comprendre l'action régulatrice des additions d'électrolyte.

Ordre de grandeur et mode de détermination de la différence de potentiel durant la centrifugation de matières colloïdales; KOFFMANN K. (*Koll. Z.*, 1939, **88**, 17-22). — L'on sait par E. Dorn depuis 1880 qu'il y a une différence de potentiel dans une solution colloïdale entre le fond où les granules se concentrent et la partie haute du liquide où des particules se raréfient. L'auteur de ce mémoire a opéré sur des solutions colloïdales de S_3As_2 et de TiO_2 contenant respectivement 9,4 g. et 89,4 g. au l. et il a mesuré la différence de potentiel durant la centrifugation. Dans la solution colloïdale de S_3As_2 la centrifugation entraîne une différence de potentiel de 3 à 4 mV.; dans des sols de TiO_2 suivant la concentration de 1 : 1, 1 : 2, 1 : 4 les différences de potentiels constatées après centrifugation étaient respectivement de 6,0; de 4,2; de 2,7 mV. Ces différences de potentiels ne sont pas décelables lorsqu'on opère de la même manière avec des solutions d'électrolytes ordinaires.

Quelques propriétés de la fibre de palmitate de sodium; étude au moyen de la centrifugeuse; Mc BAIN J. W. et FORD T. F. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 866-869). — Les fibres de savon après centrifugation ont une structure plus ou moins orientées selon l'histoire antérieure de ce savon; le diamètre effectif des interstices qui existent entre les fibres ultramicroscopiques est de l'ordre de 10^{-4} cm., celui des fibres ou des faisceaux de fibres plus probablement est de 400 Å et la tension de gonflement d'origine mécanique surtout est de 10^5 dynes/cm^2 pour un savon 0,05 *n* de palmitate de sodium. La glycérine assouplit les fibres alors que ClNa les rend plus rigides.

Détermination de la taille des particules de systèmes colloïdaux par supercentrifugation; HAUSER E. A. et SCHACHMAN H. K. (*J. phys. Chem.*, 1940, **44**, 584-591). — Mode de calcul de la distribution des particules par taille dans la méthode de séparation par centrifugation. Fractionnement continu de systèmes colloïdaux ou de suspensions, mono- ou polydispersés.

Variation de composition du liquide intermicellaire au cours de l'ultrafiltration d'une solution colloïdale; BOUTARIC A. (*Ann. Soc. Sc. Bruxelles*, 1940, **60**, 1 (math.-phys., 31-36). — L'auteur part des formules relatives à l'équilibre de membrane établies par Donnan et il suppose : *a*) que la membrane filtrante reste en contact par sa surface extérieure avec la totalité de liquide filtré (condition très spéciale); *b*) que l'ultrafiltration est assez lente pour qu'à chaque instant s'établisse un équilibre de Donnan entre les liquides qui baignent de part et d'autre la paroi semiperméable; *c*) que la micelle du colloïde contenu dans le filtre comporte un granule négatif et un cathion métallique monovalent; *d*) que la solution colloïdale renferme une impureté saline telle que ClNa. L'auteur applique ses résultats à l'un des exemples envisagés par J. Duclaux (1930) dans une recherche expérimentale sur les équilibres de Donnan dans les solutions colloïdales de synthèse.

L'ultracentrifugeur le plus simple à enregistrement photographique; Mc BAIN J. W. et LEWIS H. H. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 381-384). — Description d'un ultracentrifugeur simple pouvant remplacer les ultracentrifugeurs transparents de construction délicate. L'appareil comprend des tubes capil-

laires (à la place des cuves en forme de secteur circulaire) reposant sur un film photographique; une étincelle permet d'obtenir sur ce film la reproduction de l'ombre du tube.

Le bitume asphaltique comme système colloïdal; PFEIFFER J. P. et SAAL R. N. J. (*J. phys. Chem.*, 1940, **44**, 139-149). — Les auteurs considèrent les bitumes asphaltiques comme une dispersion de micelles d'asphaltène (hydrocarbures à poids moléculaire élevé, à caractère aromatique, insolubles dans les hydrocarbures aliphatiques légers) dans une huile lourde pure visqueuse mais soluble dans les hydrocarbures aliphatiques. La partie centrale de la micelle d'asphaltène comprendrait les éléments à poids mo éculaires les plus élevés, et les plus aromatiques, la périphérie des composés plus légers et surtout aromatiques-naphténiques et naphténiques-aliphatiques. Le rassemblement de ces micelles causerait la floculation. La plus ou moins grande proportion d'éléments lourds et légers se traduirait par la variation de dureté des bitumes.

Propriétés rhéologiques des bitumes asphaltiques; SAAL R. N. J. et LABOUT J. W. A. (*J. phys. Chem.*, 1940, **44**, 149-165). — Mesures sur différents types de bitumes, avec un viscosimètre cylindroconique à rotation, des déformations sous effort constant, du retour élastique et de la relaxation après déformation (résultats et courbes). Les résultats expérimentaux sont en bon accord avec les considérations théoriques tirées de la représentation la plus simple d'un système sol-gel.

La structure et les propriétés des sols d'or extrêmement purifiés; PAULI Wo. Jr et SZPER St. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 1178-1183). On a mis au point une nouvelle technique pour la préparation de grandes quantités de sols d'or à l'aide de l'éthanol. La purification a été faite par une électrodécantation perfectionnée. L'analyse des sols et du liquide qui subsiste après coagulation montre que le groupe ionogénique est formé d'auro-chloro complexes qui peuvent se convertir partiellement par hydrolyse en complexes chloro-hydroxylés.

Variation de p_H dans la formation de sol d'or; THROCKMARTIN C. L. et SORUM C. H. (*J. phys. Chem.*, 1940, **44**, 247-255). — Mesure des variations du p_H durant la formation de sols d'or par réduction en milieu alcalin d'aurate de K (mélange de Cl_4Au et CO_3K_2) par le formaldéhyde à 20° C. La réaction est autocatalytique.

Sols nucléaires d'or. II. Mécanisme de leur formation; BAKER A. et USHER F. L. (*Trans. Faraday Soc.* 1940, **36**, 385). — La formation des sols nucléaires d'or a lieu par réduction des sels d'or par l'hydrogène phosphoré ou sulfuré dans certaines conditions expérimentales. Dans d'autres conditions il y a formation de sols de phosphure ou sulfure auriques. La réaction des sels d'or avec le phosphore en solution dans l'éther, ou avec PH_3 ou SH_2 se fait en deux étapes au moins : formation d'un composé instable et transformation topochimique de celui-ci en or. La dimension des particules coloïdales d'or ainsi formées dépendrait principalement de la vitesse du premier processus.

La couche double amphotère et le double échange ionique dans les sols; MATTSON S. et WIKLANDER L. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 306-319). — Si on imagine un mélange de deux gels, l'un acidoïde, l'autre basoïde, où la séparation est suffisante pour qu'il n'y ait pas de réaction de l'un sur l'autre, le gel acidoïde est environné d'ions H, l'autre d'ions OH. Un sel neutre étant ajouté en solution, les cathions remplacent les H, les anions les OH ; on peut avoir une adsorption complète du sel si le remplacement est fait en quantités équivalentes. Au contraire si les deux gels peuvent réagir, ils se saturent et l'ensemble ne retient plus le sel neutre. On peut avoir tous les mélanges intermédiaires, avec en plus apparition d'acidité ou de basicité dans les cas de remplacement non équivalent. Les auteurs ont vérifié ces conséquences avec des mélanges de deux terres qui, séparément, sont non saturées en cathions et anions. On peut par exemple filtrer sur un tel mélange une solution de SO_4Ca sans qu'il passe une trace de sulfate.

Contributions à la chimie générale des réactions entre colloïdes. VII. Sols de S_3Sb_2 hautement purifiés; PAULI Wo et ZENTNER H. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 1234-1239). — Les mélanges de sols de S_3Sb_2 et de sols acidoïdes de dextrine peuvent être purifiés par électrodécantation jusqu'à ce que la couche supérieure soit exempte de dextrine; une faible partie seulement de la dextrine ajoutée reste fixée aux particules colloïdales; cette fraction est cependant suffisante pour protéger le sol. Dans ces conditions, la surface des particules du sol protégé de S_3Sb_2 a la même structure électrochimique que celle du sol S_3Sb_2 pur, mais avec une charge deux fois moindre. Les particules semblent se comporter comme si elles étaient recouvertes d'une couche poreuse de dextrine.

Sols de dextrine et d'amidon chargés de groupement des acides phosphorique, sulfurique, et des acides organiques; SZPER J. et ST. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 667-674). — On a séparé l'acide contenu dans les solutions de dextrine et d'amidon en les traitant à l'autoclave; on a purifié ensuite ces solutions par électrodialyse. On a préparé les sols contenant les groupements ci-dessus en introduisant ceux-ci dans les solutions purifiées; on peut obtenir des sols chargés seulement d'une sorte de ces groupes. Le traitement en autoclave à 120° C produit la lactonisation des groupement acides organiques. On indique une explication possible de l'absorption des alcalis à faible concentration par la dextrine et l'amidon.

Structures des gels et sols de gélatine; IV. Adsorption de vapeur d'eau et conductibilité électrique; SHEPPARD S. E., HOUCK R. C. et DITTMAR C. (*J. phys. Chem.*, 1940, **44**, 185-207). — I. Etude, à 25° C, de la sorption de la vapeur d'eau par des gélatines de diverses provenances et établissement des courbes isothermes de sorption et désorption ; celles-ci se présentent avec une double courbure comme pour le coton, la laine, la soie. L'adsorption d'humidité décroît avec le p_H. II. Appareillage et méthode de mesure de la conductibilité électrique en fonction de la teneur en humidité : le logarithme de la conductance est fonction linéaire de la teneur en humidité, comme pour le coton et la laine, et montre un maximum accusé au point isoélectrique. Discussion des relations entre la structure de la gélatine et la sorption de vapeur d'eau. Bibliographie.

Sur quelques gels minéraux préparés par trituration de sels hydratés solides; KATSURAI T. et FUDA M. (*Sc. Pap. Tokyo*, 1939, **36**, 458-462). — On a obtenu des gels par trituration de sels hydratés solides de Mn, Fe, Co, Ni, Cu avec des globules de HONa. Les gels montrent un volume de sédimentation plus faible que celui de l'hydroxyde correspondant formé par voie humide. On a aussi obtenu le gel d'oxyde magnétique de fer en triturant le sel ferreux et le sel ferrique hydratés solides avec des globules de HONa. Ce gel

montre aussi un volume de sédimentation plus faible que celui de l'oxyde de fer magnétique correspondant obtenu par voie humide.

Contribution à la connaissance du tannage minéral, en particulier par des composés du cobalt; Kludzynski L. et Klemm. (*Koll. Z.*, 1939, **87**, 113-125). — La transformation des gelées de gélatine, qui deviennent consistantes et on peut dire tannées, a été obtenue par action de cobaltodiamines, de cobaltotriamines et quant aux cobaltotétramines, elles ne sont actives que lorsque l'ion complexe possède des OH. Selon les auteurs il y aurait combinaison des chaînes peptidiques avec l'ion complexe. Les complexes de l'ion ferrique peuvent aussi tanner la gélatine, mais l'hydroxyde non complexe est sans effet.

Sur les forces répulsives entre particules colloïdales chargées et sur la théorie de la coagulation lente et de la stabilité des sols lyophobes; Derjaguin B. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 203-215). — I. On indique une formule permettant de passer de l'attraction (ou répulsion) $P(h)$ de deux plans parallèles séparés par la distance h, à celle de deux sphères de rayon r, de distance minimum H. On trouve pour cette dernière attraction normale :

$$N = \pi r \int_H^\infty P(h) dh \quad (1)$$

On admet ensuite que la théorie de Debye-Hückel (limite) s'applique; on obtient ainsi :

$$P(h) = \frac{D}{8\pi} \frac{\psi_0^2}{d_2 \cos h\,(h/2d)} ; \quad (2)$$

ψ_0, potentiel des sphères ; d, épaisseur de l'atmosphère ionique. De (2) et (1) on tire :

$$N = \frac{Dr\psi_0^2}{4d}\left[1 - tgh\left(\frac{H}{2d}\right)\right]. \quad (3)$$

Enfin l'énergie d'interaction entre les deux sphères, à potentiel constant, serait :

$$U_\psi = \frac{D r \psi_0^2}{2} \ln \left\{ 1 + \frac{\frac{2r}{2r+H} e^{-H/d}}{1 + \frac{e^{-\tau}\sinh\tau}{2\tau} \cdot \frac{2re^{-H/d}}{(2r+H)}} \right\} ; \tau = r/d \quad (4)$$

Deux formes limites de (4) sont indiquées pour les petites et grandes valeurs de H/d. On donne également une formule pour l'énergie libre des particules chargées F ; F satisfait à l'équation de Gibbs-Helmholtz. L'auteur critique la formule donnée par Levine (*Proc. roy. Soc.*, 1939, **170**, 145). II. Les formules données ci-dessus permettent de calculer d'après Fuchs (1934) la vitesse de coagulation lente. La stabilité dépend de l'expression $n = \frac{Dr\psi_0^2}{2\,kT}$; elle varie peu avec d. La valeur $n = 10$ semble convenir pour une stabilité suffisante ; pour $r = 10^{-6}$, cela conduit à $\psi_0 = 30$ mV ; des valeurs de cet ordre ont été indiquées par les divers auteurs qui ont cherché le potentiel ζ critique de stabilité. III. Des mesures ont été effectuées pour évaluer directement la pression $P(h)$ appelée « pression de disjonction ». Elle varie avec h et avec la force ionique du liquide. L'expérience donne des valeurs de l'ordre de 1000 dynes/cm.; la formule (2) donne seulement des fractions de dynes. On est obligé d'admettre que des forces autres que les forces électrostatiques interviennent, dès que la force ionique prend des valeurs très faibles. On indique des raisons montrant que ces forces ne sont ni dipolaires, ni de dispersion. Elles dépendent des molécules dissoutes, de la nature diffuse des couches d'adsorption. Leur nature est pour le moment entièrement inconnue.

Stabilité des sols hydrophobes. Application de l'énergie mutuelle de deux particules; Levine S. et Dube G. P. *Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 215-229). — Suite à des mémoires antérieurs (*Ibid.*, 1939, **35**, 1125). En ajoutant l'énergie mutuelle électrique à l'énergie de van der Waals, on obtient une énergie totale E, fonction du rayon, de la force ionique, etc. E possède un maximum presqu'au contact et un minimum à de plus grandes distances. Une série de graphiques selon Hamaker (1936-1937) donnent les variations, avec diverses variables, de E au contact, de E maximum. On trouve en particulier qu'aucune limite de taille n'est imposée dans ces sols stables. On indique une formule nouvelle donnant la vitesse de coagulation lente et celle de coagulation par échelons (ou de peptisation). Les électrolytes, comme ClK, qui coagulent à des concentrations élevées, auraient des potentiels ζ importants. Un accord qualitatif est trouvé entre les formules et l'expérience.

Signification du phénomène de la charge électrique pour la stabilité des dispersions hydrophobes; Eilers H. et Korff J. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 229-241). — La notion d'un potentiel critique de stabilité repose surtout sur les expériences de Powis (1912-1915) ; après discussion, on montre que cette notion est mal assise. Si on admet que la coagulation est empêchée quand une énergie électrique de répulsion s'oppose à l'énergie cinétique de deux particules, il faut chercher à évaluer l'énergie nécessaire au rapprochement depuis l'infini. Les auteurs n'ont pu faire ce calcul. Ils proposent simplement une quantité dont les dimensions sont celles d'une énergie, comme mesure de la stabilité ; c'est l'expression ζ_2/χ, où χ est la quantité caractéristique de Debye c'est-à-dire $10^{7,364}\sqrt{\Sigma c z_2}$. ζ ne serait pas seul à déterminer la stabilité; il faudrait aussi tenir compte de la force ionique de la solution. On étudie les expériences de Limburg (1926), de Powis, sur les émulsions d'huile de paraffine dans l'eau ; la stabilité semble bien, avec divers électrolytes, une fonction unique de ζ^2/χ. Mêmes résultats avec les expériences de Briggs (1930) sur un sol d'or, avec celles de Powis (1916) sur un sol de S_3As_2, avec celles de Freundlich et Zeh (1924) sur la floculation de sols de S_3As_2 par des sels complexes de cobalt. A propos des travaux de Briggs, on a pu montrer quantitativement l'influence de faibles quantités d'électrolytes, qui agissent peu sur ζ, mais beaucoup sur χ.

L'effet des polyalcools sur le temps de prise des gels de silice alcalins; Munro L. A. et Pearce J. A. (*Canad. J. Research*, 1938, **16**, 390-395). — Le temps de prise des gels de silice alcalins augmente régulièrement avec le nombre d'oxydriles alcooliques en présence. L'effet de la glycérine n'est donc pas anormal ; le ralentissement qu'elle produit sur la gélification croît avec le p_H, ce qui est un résultat opposé à celui qu'on observe avec les monoalcools comme CH_4O. Pour le glycol et un gel dilué à 2,23 0/0 de silice, on note une éversion de l'action sur le temps de prise pour le p_H 8,2 ; il est probable que le p_H pour lequel l'action des alcools passe ainsi de l'accélération au retard varie avec chaque agent. — **III. Influence des alcools pour une série donnée de p_H;** Id., (*ibid.*, 1939, **17 B**, 266-280). — La divergence entre le comportement des alcools mono- et poly-hydroxylés devient plus forte à

mesure qu'on augmente l'alcalinité des gels. Si on rapporte le temps de prise avec agent au temps de prise du gel original, on trouve que l'effet est constant pour un nombre égal de molécules d'alcools au p_H 7. Ceci élimine à première vue la constante diélectrique de l'alcool comme facteur décisif de coagulation. Quand le système est acide, tous les alcools ont un effet retardateur ; quand il est alcalin, seuls les alcools contenant un grand nombre de OH agissent comme tels. Les alcools monohydroxylés et le glycol présentent une inversion d'effet entre les p_H 7 et 8,5. Le p_H d'inversion pour chaque agent ne coïncide pas avec le p_H correspondant au temps de prise minimum du gel original.

Peptisation et formation [des complexes dans les solutions non-aqueuses de savons ; LAWRENCE A. S. C. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 702-706). — Les savons de Na et Ca en solution dans le « nujol » sont peptisés par les acides gras, par l'eau et d'autres substances hydroxylées ; ces dernières peptisent en libérant l'acide gras. On indique l'existence de complexes du type stéarate de Na (ou de Ca) + acide gras.

Influence de l'activation « T » et « R » sur les colloïdes d'or ; PICCARDI G. et BOTTI E. (*Gàzz. Chim. Italiana*, 1939, **69**, 609-614).

Influence de l'activation (« T » et « R ») sur le trisulfure d'arsenic colloïdal : PICCARDI G. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1939, **69**, 722-730).

L'acide silicique comme colloïde protecteur des sols de MnO_2 ; HAZEL F. (*J. phys. Chem.*, 1940, **44**, 422-427). — Les sols de silice accroissent la stabilité de MnO_2 colloïdal envers ClK, Cl_2Ba et $(NO_3)_4Th$, probablement par adsorption mutuelle avec NO_3H i n'y a pas de protection. Les mesures sont faites au moyen de la floculation et de la mobilité repérée à l'ultramicroscope.

Nouveaux résultats et aperçus sur la coagulation par les électrolytes de sols hydrophobes ; OSTWALD Wo. (*Koll. Z.*, 1939, **88**, 1-17). — Revue de la question dans le but de rattacher le pouvoir coagulant des électrolytes et leurs coefficients d'activité ionique. La règle suivante, proposée par l'auteur, semble confirmée : les milieux colloïdaux floculent par effet d'électrolytes en grandeurs massives à peu près égales aux coefficients d'activité des ions prédominants.

Coagulation par des électrolytes de sols faiblement solvatés ; OSTWALD Wo. (*Koll. Z.*, 1939, **87**, 199). — Dans le mémoire précédent du même titre l'auteur a écrit « Séries ioniques de Büchner » lorsqu'il fallait écrire « nombres de Bruier ».

Recherches sur la coagulation du lait par des mesures de transparence ; WANNOW H. A. (*Koll. Z.*, 1939, **87**, 311-316). — Une cuvette plate remplie de laits d'origines diverses, en train de coaguler spontanément ou après addition de présure ou d'acide, est interposée entre une source lumineuse et une cellule photoélectrique. Les variations de transparence ont été notées en ordonnées et les temps et les quantités de présure ou d'acide en abscisses ; les courbes ainsi obtenues montrent l'allure des modifications dans l'état de dispersion de la caséine.

Interaction entre deux particules colloïdales hydrophobes, déduite de la théorie approchée de Debye-Hückel. I. Propriétés générales ; LEVINE S. et DUBE G. P. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 1125-1141). — On part d'une formule générale qui donne l'interaction de deux particules colloïdales hydrophobes de forme sphérique ; on calcule une première approximation, puis une seconde et une troisième ; la première correspond à une pénétration sans distorsion des deux doubles couches : la seconde à des dipôles induits et la dernière à des quadrupôles. Une méthode fort simple permet d'obtenir les résultats de la première approximation, qui renferment toutes conclusions essentielles. Comparaison de la théorie avec celles de Langmuir et de Derjaguin, qui se révèlent comme non satisfaisantes.

Contributions à la chimie générale des réactions entre colloïdes. VIII. Le mécanisme de la protection par quelques hydrates de carbone supérieurs ; PAULI Wo. et SZPER St. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 1316-1327). — Etude de la protection des sols d'or et de bleu congo par la dextrine, l'amidon et la gomme arabique. L'électrodécantation permet d'étudier les sols protégés de la même manière que dans la partie VII relative aux sols de S_3Sb_2. Les sols électronégatifs de bleu congo ne sont pas protégés par la dextrine et la gomme arabique. Les sols d'or, de même signe, sont cependant protégés comme le sont d'ailleurs ceux de Sb_2S_3. Discussion de ces résultats.

Contribution à la connaissance des phénomènes de vieillissement des solutions de complexes de molécules en chaînes avec considérations de leurs grandeurs molaires; WEHR W. (*Koll. Z*,, 1939, **88**, 185-209). — De nombreux exemples empruntés à différents auteurs et à ses propres travaux ont persuadé l'auteur que la diminution de la viscosité qu'on observe avec le vieillissement dans les solutions, par ex. de nitrocelluloses, caouchouc, polybutylène, polystyrol, chlorure de polyvinyle. etc., dépend de la dégradation des micelles qui seraient des faisceaux de molécules susceptibles de se détacher et de se briser. En effet, les mesures et les calculs faits selon le procédé de Staudinger dénotent une diminution des poids molaires des matières dissoutes.

Action de l'ultrason sur les phénomènes colloïdaux. Influence sur le pouvoir rotatoire dans les solutions de tannin : SATA V. (*Koll. Z.*, 1939, **88**, 182-185). — Exposées à l'action de l'ultrason les solutions aqueuses et alcooliques de tannin ne manifestent aucun changement dans leur pouvoir rotatoire. C'est le contraire de ce qui advient lorsqu'on opère avec la gélatine. L'auteur estime que dans le cas du tannin la fine couche d'eau adhérente aux particules de tannin n'est pas entamée, et que par conséquent les propriétés optiques de ce composé demeurent inaltérées. — **VI. Influence de l'ultrason sur le pouvoir rotatoire de matières colloïdales de poids moléculaire élevé ;** ID., (*ibid.*, 1939, **87**, 186-191). — Par action de l'ultrason le pouvoir rotatoire des solutions de gélatine concentrées à 0,30 et 0,75 0/0 diminue considérablement ; mais après repos il y a un faible retour au degré antécédent. De plus, la multirotation baisse aussi, mais d'une manière irréversible. L'auteur explique ces changements par la déshydratation et la dépolymérisation de la gélatine sous l'action de l'ultrason.

Vers une théorie de la biréfringence dans les colloïdes contenant des particules non sphériques et placés dans un champ ultrasonore ; OKA S. (*Koll. Z.*, 1939, **87**, 37-43). — Kamawura a déjà esquissé une telle théorie en se basant sur le fait qu'une solution colloïdale devient anisotrope sous l'action d'ondes ultrasonores, (ce qui se manifeste par la biréfringence optique) et il avait supposé que les particules qui ne sont pas isodimensionnelles se disposent perpendiculairement à la direction de la propagation

de l'ultrason. L'auteur de ce mémoire expose des considérations mathématiques aboutissant à une théorie résumée par des formules selon lesquelles on calcule l'intensité de la biréfringence en fonction des caractéristiques de la solution colloïdale et du champ ultrasonore.

Recherches sur la formation d'empois d'amidon. V. Détermination quantitative de la chaleur mise en jeu durant la formation d'empois; KÜNTZEL A. et DOEHNER K. (*Koll. Z.*, 1939, **88**, 209-215). — La calorimétrie opérée en mesurant les quantités de chaleurs absorbées et émises durant la formation des empois présente selon les auteurs, 3 modalités : la chaleur *endothermique* que la fécule sèche exige pour se transformer en empois serait de — 39,35 cal. par 1 g. de fécule ; de cette grandeur il faut soustraire la chaleur *exothermique* due à l'hydratation de la fécule gonflée qui est de + 2,6 cal. ; de plus, la chaleur de gonflement de la fécule sèche a été trouvée égale à — 17,47 cal.

Le rôle des forces entre particules dans le dépôt par électrophorèse et dans d'autres phénomènes; HAMAKER H. C. et VERWEY E. J. W. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 180-185). — A partir d'une suspension (de CO_3Ba) dans un milieu organique (éthanol), on peut obtenir par électrophorèse un dépôt solide sur la cathode. Ce dépôt se forme dans des conditions analogues à celui formé par sédimentation ; le champ électrique fournit seulement un moyen de faire mouvoir les particules et de les presser sur la cathode. On analyse le phénomène à partir de la courbe de potentiel de deux particules ; l'explication est possible avec une forme de courbe correspondant à des forces toujours répulsives ou une forme avec forces attractives et répulsives. Les deux doivent donner des dépôts à propriétés légèrement différentes ; les différences observées n'ont pas permis de choisir l'une ou l'autre forme.

L'influence de la taille des particules sur le comportement physique des systèmes colloïdaux; HAMAKER H. C. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 186-192). — Essai de généralisation des résultats du mémoire précédent (*Ibid.*, p. 180). On analyse les forces qui peuvent agir dans la sédimentation : forces interparticulaires, gravitation et force centrifuge, forces électriques, frottement ou inertie pour la repeptisation. Toutes ces forces dépendent du rayon et d'une manière différente ; leurs rapports mutuels déterminent le résultat qui peut être très variable, suivant la forme des courbes d'énergie potentielle, qui se déforment d'une façon continue avec la force ionique de la solution. La formation d'un dépôt par sédimentation ou centrifugation est examinée de ce point de vue. Le plus ou moins de solidité du dépôt doit permettre de conclure sur la nature des courbes d'énergie potentielle valables dans la suspension. On passe en revue la littérature antérieure peu abondante.

L'effet électrovisqueux dans les solutions d'ovalbumine; BULL H. B. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 80-84). — Il s'agit du minimum de viscosité que montrent généralement les solutions de protéines au point isoélectrique. Smoluchowski et Krasny-Ergen ont indiqué une équation qui rend compte de la variation de η avec le potentiel. Elle s'écrit :

$$(1)\qquad \frac{\eta_s}{\varphi} = 2{,}5\left[1 + \frac{A}{\chi\eta_0 a^2}\left(\frac{\zeta D}{2\pi}\right)^2\right]$$

η_s, viscosité spécifique; φ, volume des particules en suspension dans 1 cm³ de solution ; χ, conductivité spécifique ; a, rayon ; η_0, viscosité du milieu de dispersion ; A constante égale à 1 ou 1,5 suivant l'auteur. On a effectué des mesures de viscosité de solutions d'ovalbumine, en changeant la concentration et le p_H, à 35° et en ajoutant éventuellement ClNa. Les expériences exigent d'abord que le coefficient 2,5 soit changé en 5,2 pour rendre compte de la viscosité au P. I. D'autre part la relation exige une indépendance linéaire entre η_s/φ et u^2/χ où u est la mobilité cataphorétique ; cette dépendance n'existe pas. Enfin les valeurs de η_s/φ calculées d'après (1) (avec $a = 24{,}4$ Å ; $D = 75$; $\eta_0 = 0.0072$) sont de 100 à 1000 fois trop fortes.

Influence de la concentration d'électrolyte sur la mobilité électrophorétique de l'albumine d'œuf; TISELIUS A. et SVENSSON H. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 16-22). — Mesures faites à 0°5 sur de l'albumine recristallisée 3 fois. On emploie l'appareil décrit par l'un des auteurs (*Ibid.*, 1937, **33**, 524) ; on fait deux séries de mesures : 1° au p_H 7,10, loin du point isoélectrique ; 2° près de ce point. Au p_H 7,10, on emploie un mélange tampon au phosphate, à diverses forces ioniques. On adopte 45000 comme P. M. de l'albumine ; le rayon est pris égal à $27{,}5.10^{-8}$; la détermination de la valence a donné des nombres entre 12 et 15 suivant le p_H. Le coefficient de frottement molaire est $5{,}52.10^{16}$ à 0°. A l'aide de ces nombres, on calcule la mobilité idéale ; elle augmente à peu près linéairement avec la racine carrée de la force ionique. La mobilité expérimentale diminue au contraire très vite. Elle est bien représentée par la théorie de Debye-Hückel-Henry. Dans la région isoélectrique, on fait des mesures dans des tampons acétate ; on interpole le point isoélectrique à l'aide de deux mesures donnant des mobilités de sens contraires. Le P. I. varie avec le p_H et, pour un mélange tampon donné, avec la concentration c'est-à-dire avec la force ionique. Cette dernière variation s'explique en partie par une combinaison des ions autres que H et OH avec la protéine. Aux très faibles forces ioniques, la protéine possède la mobilité idéale ; elle se meut comme un ion libre.

L'emploi de couches minces dans la séparation par électrophorèse; PHILPOT J. S. L. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 38-46). — On décrit un appareil de séparation de grandes dimensions où le liquide à séparer coule entre deux couches d'électrolyte dilué. On discute les conditions de fonctionnement (chaleur dégagée, stabilité des couches, dilution du liquide par passage dans l'appareil, prix de revient de la séparation). On signale les avantages et inconvénients du procédé.

L'influence des électrolytes sur la mobilité électrophorétique de l'albumine du sérum et de l'hémocyanine; PUTZEYS P. et VANS DE WALLE P. (*Trans. Faraday Soc.* 1940, **36**, 32-38). — Les mesures ont été faites par la méthode de Tiselius. Dans le but de vérifier les formules théoriques, des mesures de p_H ont été faites avec une pile sans contact liquide. On rappelle les formules qui donnent la vitesse de cataphorèse (Smoluchowski, Hückel) celles qui relient le potentiel électrocinétique au nombre des charges libres et au p_H. On trouve finalement, suivant Hückel, pour la mobilité U en cm. Volt⁻¹ sec⁻¹

$$U = \frac{1{,}087.10^{-11}}{3{,}53.10^{-8} + \dfrac{a(1+\chi a)}{q}}\,(pH_0 - pH)$$

a, rayon de l'ion; χ, épaisseur de la couche-double; q, nombre de groupes ionisables de chaque sorte ; p_{H_0} point isoélectrique. D'après cette relation, il y aurait une relation linéaire entre U et le p_H ; cette relation est bien vérifiée du côté acide (migration cathodique) ; une courbure apparaît du côté basique. Pour les deux pro-

téines, on trouve un déplacement de p_{H_0} avec la force ionique. Le calcul de q donne 440 groupes basiques pour l'hémocyanine et 20 pour la séroalbumine. La variation de U avec la force ionique n'est pas d'accord avec l'équation ci-dessus ; l'expérience donne une variation beaucoup plus forte que la théorie.

Potentiels de membranes, valences, mobilités théoriques et expérimentales de l'hémoglobine et de l'ovalbumine; ADAIR G. S. et ADAIR M. E., (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 23-32). — L'ovalbumine a été recristallisée trois fois; l'hémoglobine oxycarbonée est préparée à partir du sang de mouton. Par les procédés décrits dans des publications antérieures des auteurs, on mesure les potentiels de membrane, les valences, l'excès d'ions inorganiques au voisinage de l'ion protéine. On utilise ces diverses quantités en même temps que les mobilités cataphorétiques pour vérifier la théorie de Debye-Hückel-Henry. L'accord est bon pour l'hémoglobine.

Effet de tampons phosphate sur la mobilité électrique de l'hémoglobine; GORING M. H., ABRAMSON H. H. et MOYER L. S. (*Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 643-644). — Les variations de force ionique d'un tampon à p_H constant peuvent affecter de 2 façons la mobilité électrique d'une protéine; (1) en provoquant une variation de l'atmosphère ionique; (2) en provoquant une variation de la charge de la protéine à cause de l'interaction avec les ions du tampon, On montre que si l'on tient compte de ces 2 effets, comme cela a déjà été fait pour les protéines dans des tampons contenant seulement des ions mono-monovalents, les données récentes de Davis et Cohn sur la mobilité élcetrique de l'hémoglobine dans des tampons phosphates peuvent s'expliquer aisément.

Quelques conséquences de la couche double électrique dans la technologie du caoutchouc; TWISS D. F.. CARPENTIER A. S. et AMPHLETT P. H. (*Trans. Faraday. Soc.*, 1940, **36**, 264-271. — Renseignements sur quelques opérations industrielles concernant le caoutchouc (processus anodique, nature de la protéine associée, etc.). On donne quelques expériences sur le p_H de coagulation et sa variation par divers traitements.

Le dépôt anodique des laques oléorésineuses, SUMMER C. G., (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 272-278). — Description d'une méthode de laquage des surfaces métalliques, employée pour les boîtes de conserve. Etudes du mécanisme du dépôt (coagulation anodique par variation de la teneur en ions), mesure du rendement, étude de la structure du dépôt, incorporation de quantités variables d'albumine.

Formation d'un dépôt par électrophèse; HAMAKER H. G. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 279-287). — La théorie du procédé a été faite dans un autre mémoire (*Ibid.* p. 180). On étudie ici les caractéristiques pratiques: rendement en fonction du temps des coulombs, de la densité de courant. mesure de l'épaisseur du dépôt.

Dépôts de revêtements d'oxydes par cataphorèse ; BENJAMIN M. et OSBORN A. B. (*Trans. Faraday, Soc.*, 1940, **36**, 287-295). — On emploie une suspension de carbonate double de Sr et de Ba (ou d'alumine) dans un liquide organique. On a étudié plusieurs liquides; seuls conviennent le méthanol et l'acétone. Avec ce dernier liquide, on ajoute comme liant une solution de nitrocellulose dans un mélange de carbonate et d'oxalate diéthylique. Après vieillissement, la solution donne un dépôt anodique régulier.

Propriétés des solutions détersives. IX. Mobilité électrophorétique de gouttes d'huile dans les solutions détersives; POWEY J.) et WOOD L. J. (*Trans. Faraday, Soc.*, 1940, **36**, 57-63). — L'appareil est du type à deux tubes capillaires dont l'un, plus large, sert au retour du liquide. On prépare une émulsion mère d'une certaine huile minérale (Nujol) dans l'eau et on étudie la mobilité des gouttes dans l'émusion, pure ou additionnée de divers produits: ClNa diminue la mobilité ; HONa l'augmente, de même les sels d'acides faibles comme CO_3Na_2 et CO_3NaH. Le dodécylsulfonate de Na donne une augmentation rapide suivie d'une chute; on interprète cette variation par l'adsortion successive des ions dodécylsulfonate et Na. Expériences analogues avec le chlorhydrate de dodécylpyridinium, le laurate et l'oléate de Na.

Le Helmoltz; GUGGENHEIM E. V., (*Trans. Fardaay, Soc.*, 1940, **36**, 139-144). — On fait un bref historique des formules de l'électrophorèse; celle qui semble admise actuellement renferme la combinaison $D\zeta/4\pi$, qui n'est autre que la puissance (moment par cm^2) de la couche double. Il semble naturel d'admettre que c'est là la quantité expérimentale. On propose ensuite une unité de puissance qui serait 1 Debye par angström carré; c'est le Helmoltz. On fait disparaître ainsi la confusion qui résulte [de l'expression de ζ en volts.

Propriétés électrophorétiques de l'acide thymonucléaire; STENHAGEN E. et TEORELL T. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 743-750. — Etude électrophorétique de cet acide entre p_H 3 et p_H 10. Discussion des résultats obtenus et des difficultés expérimentales rencontrées.

Photographie directe de diagrammes de l'électrophorèse : SVENSSON H. *Koll Z.*, 1939, **87**, 181-186). — Le procédé de Tiselius pour déterminer les courants de déplacement dans l'électrophorèse est rendu plus sensible et plus précis en adoptant le mode opératoire de Lamm dans le cas de l'ultracentrifugation. De plus, Philpot a introduit un procédé de photographie directe de la démarcation entre 2 couches de liquide ayant des indices de réfraction différents. Les mesures ainsi obtenues sont aussi précises que celles du procédé de Lamm, mais l'auteur du présent mémoire a considérablement amélioré le procédé de Philpot et l'a appliqué à la mesure de la vitesse de déplacement des couches de liquide durant l'électrophorèse.

Sur les propriétés lyophiles de la cellulose et de ses dérivés. V. Le nombre de charges de surface suivant l'âge de la viscose; KANAMARU K., KOBAYASI T. et SEKI M. *Koll., Z.*, 1939, **87**, 62-68). — Recherches sur la viscosité et l'électrophorèse de la viscose aux différentes étapes du mûrissement.

Le coefficient de thixotropie de suspensions de noir de fumée dans l'huile minérale ; ARNOLD J. E. et GOODEVE C. F., (*J. phys. chem.*, 1940, **44**, 652-670). — Etude, description et mode d'emploi d'un « thixoviscosimètre » pour la mesure des viscosités anormales, et permettant de déterminer en unités absolues les viscosités élémentaires vraies. Etude, à titre d'exemple, de suspensions de noir de fumée dans une huile paraffinique; obtention par broyage d'un produit donnant des résultats constants et reproductibles. Le coefficient de thixotropie, au-dessus de 4 à 7 pour cent de noir, croît comme le carré de la concentration en noir : la température n'a qu'un faible effet sur le coefficient, mais agit fortement sur la viscosité résiduelle.

Une théorie générale de la thixotropie et de la viscosité ; Goodeve C. F. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 342-358). — Après avoir résumé les principales acquisitions de l'expérience au sujet de la thixotropie, l'auteur propose une théorie de la viscosité indépendante de la structure supposée du milieu colloïdal, qui s'applique aux solutions assez concentrées, telle que la rotation d'une molécule au cours du cisaillement soit gênée par les molécules voisines. Dans ce cas la viscosité est très grande et ne saurait être expliquée à l'aide du mouvement brownien ou de la réduction de la dimension des particules par l'effet du cisaillement. L'auteur suppose que les particules forment des liaisons ; le gradient de vitesse σ rompt la liaison lorsque l'allongement atteint une certaine valeur x ; si les deux particules sont dans deux plans d'écoulement distants de z et si la loi de Hook est vérifiée, la force au moment de la rupture est $f = Hz\sigma t.$, t étant la vie moyenne de la liaison. La percussion donnée à l'un des plans d'écoulement est $I = \frac{1}{2} \frac{f^2}{Hz\sigma}$; la force F par cm^2 s'obtient en multipliant I par le nombre de percussions par cm^2 et par seconde, nz/t, n étant le nombre de liaisons par cm^3. Ainsi $F = \frac{1}{2} fnz$; et, comme le produit nz ne peut décroître ou rester constant quand σ croît, la viscosité $\eta = \frac{F}{\sigma}$ décroît quand le gradient de vitesse croît, et le milieu est thixotropique. Au contraire si la vie moyenne t de la liaison ne dépend que de l'agitation moléculaire (énergie de la liaison de l'ordre de kT) on trouve que F est proportionnelle à σ et que la viscosité est newtonienne. La théorie s'applique également aux émulsions et aux mousses. Elle pourrait peut-être rendre des services dans le cas des liquides purs associés.

Le mécanisme des réactions photochimiques dans quelques colloïdes inorganiques. Influence de la lumière à différents états de polarisation circulaire ; Ghosh J. C. et Banerjee T. (*Koll. Z.*, 1939, **86**, 372-387). — Les colloïdes d'acides molybdique, uranique et chromique ne manifestent pas de dichroïsme circulaire lorsque durant la formation de micelles aux dépens des molécules ils sont éclairés par de la lumière polarisée circulairement. C'est le contraire qui se produit pour les colloïdes d'acides tungstique, vanadique, pour le tungstate de chrome et pour le borate de cerium, lorsque l'action de la lumière polarisée a été suffisamment prolongée.

Agrégats ioniques dans les solutions de composés dérivés de longues chaînes de paraffines; Hobtley G. S, (*Koll. Z.*, 1939, **88**, 22-40). — Des composés tels que le cétylsulfonate acide de sodium, $C^{16}H^{33}SO^{3-}Na^{+}$, et le bromure de cétyltriméthyl ammonium, $C^{16}H^{33}N(CH^{3})^{3+}$ Br, en solution n : 100 et n : 1000 manifestent des propriétés qui sont interprétées en admettant que ces molécules filiformes se groupent en micelles sphériques dont le rayon est de 2 mm, ce qui représente la longueur de la chaîne moléculaire dépliée; chaque micelle grouperait une soixantaine de molécules ; la capacité de ces molécules à se grouper serait due à leurs propriétés ionogènes. La micelle serait ainsi constituée par un très gros ion négatif ou positif portant un très grand nombre de charges lesquelles ne semblent pas être groupées au centre de la micelle, mais distribués à la surface de celle-ci; ce gros ion micellaire serait compensé par des ions atomiques.

Recherches viscosimétriques, densimétriques et radiographiques sur les solutions de savons; Hess K., Philipoff W. et Kiessig H., (*Koll. Z.*, 1939, **88**, 40-51). — Les sels sodiques des acides gras à partir de l'acide formique jusqu'aux acides laurique et oléique en solutions aqueuses de différentes concentrations étudiés par les 3 procédés susmentionnés se comportent de manière qu'on doit admettre 3 états distincts : de solution moléculaire, de solution micromicellaire. et de solution macromicellaire. Selon les auteurs ces micelles auraient une structure cristalline et leur apparition se manifesterait non seulement par des points singuliers dans les courbes de viscosimétrie et de tensiométrie, mais aussi par des différences spectrales.

Discussion et interprétation des propriétés thermodynamiques, conductivité et diffusion d'un électrolyte colloïdal type : l'acide laurylsulfonique en solution aqueuse ; Van Rysselberghe P. (*J. phys. Chem.*, 1939, **43**, 1049-1061). — Application des équations classiques de la thermodynamique et du calcul des constantes des électrolytes au cas d'un électrolyte colloïdal, en introduisant la notion de « micelle moyenne » (average micelle), formée d'ions laurylsulfoniques (L^-) et d'ions H^+ en proportions variables avec la concentration (par exemple la plus grosse « micelle moyenne » est $H_{232}L_{321}$). Tables numériques des résultats et valeurs des constantes.

Diffusion d'un électrolyte colloïdal dans le domaine de transition entre la solution simple et la solution colloïdale ; Hartley G. S. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 1109-1113). — Théorie permettant de montrer que l'agrégation des ions pour former une micelle s'accompagne d'une chute de la mobilité dans le champ électrique et d'une diminution du coefficient de diffusion. Cette chute est suivie d'une augmentation pour les concentrations plus élevées. La théorie explique les expériences de Mrs Laing-Mc Bain sur les acides α-sulfoniques dans l'eau. Cet auteur avait cru nécessaire d'imaginer plusieurs sortes de particules en solution.

Détermination du nombre de particules et de l'allure de leur agglomération dans les systèmes aérocolloïdaux au moyen de l'ultramicroscope à fente ; Stumpf K. E. (*Koll. Z.*, 1939, **86**, 339-361). — Les résultats obtenus par le procédé d'observation susmentionné ayant été incertains, on avait conclu que l'usage de l'ultramicroscope à fente n'était pas approprié à ces mesures en raison de la difficulté de fixer les dimensions de la cellule. L'auteur a pu perfectionner la détermination de la grandeur de la cellule et après 300.000 observations il a obtenu tant pour le dénombrement que pour l'agglomération des particules dans le cas de fumée de O_3Fe_2 des résultats concluants et il préconise l'emploi de ce procédé.

Comportement de solutions colloïdales avec des électrolytes; Hauser E. A. et Hirshon S. (*J. phys. Chem.*, 1939, **43**, 1015-1036). — Après avoir passé en revue les différentes théories émises sur l'action des électrolytes sur les suspensions colloïdales, l'auteur présente une nouvelle théorie basée sur l'analyse du comportement visqueux de mélanges d'oxyde de fer et de bentonite; elle se distingue des précédentes en ce qu'elle donne une idée concrète des arrangements et de la distribution des ions durant la gélification et la coagulation, et présente l'action des ions du milieu dispersif comme réagissant avec les micelles colloïdales pour produire des systèmes gélifiés ou coagulés. Résultats expérimentaux et bibliographie.

Surface de migration des ions et contact d'échange ; Jenny H. et Overstreet R. (*J. phys. Chem.*, 1939, **43**, 1185-1196). — Théorie du mouvement

ionique dans les systèmes colloïdaux, introduisant, dans le concept de la couche double superficielle, le « volume d'oscillation » de chaque ion adsorbé. Application au cas de la migration de l'ion ferreux dans les gels et sols de la bentonite et à celui de la nutrition minérale des plantes, sur la base de l'interpénétrabilité des couches doubles de colloïdes de la racine et du sol.

Résultats nouveaux concernant la relation entre le gonflement anisotrope et le mécanisme de la déformation dans les gels d'hydrate de cellulose; Hermans P.-H. et Platzek P. (*Koll. Z.* 1939, **87**, 296-308). — La formule ancienne exprimaut cette relation a été corrigée par les auteurs qui ont proposé la suivante :

$$L = \int_0^{d_g} \frac{\Delta x}{x} \cdot \frac{dN}{N}$$

où L désigne le gonflement spécifique manifesté par la variation de la longueur du filament; $\frac{dN}{N}$, la fraction de particules ayant une orientation entre α et $d\alpha$; α_g, l'angle d'orientation maxima ; x, la longueur primitive de la particule, En reproduisant des grandeurs numériques dans cette formule les auteurs ont pu calculer la grandeur des déformations dans plusieurs cas de gonflement. Les auteurs recommandent de se référer toujours à la comparaison entre la matière gonflée et la matièrc non gonflée pour obtenir des courbes bien définies qui indiquent le gonflement anisotrope en relation avec l'étirement.

Influence des sels sur le point de fusion des gels de gélatine; Merckel J. H. C .et Haayman.P.W., (*Koll.*, 1939, **87**, 59-62). — En incorporant à des portions égales de gélatine à 10 °/₀ des quantités de sels sodiques à des concentrations variables entre 0,12 et 2,0 *n* fondues à 60°, l'on détermine, après solidification, la température de fusion des différents échantillons. On a constaté une baisse de la T de fusion de la gélatine. Comme il fallait s'y attendre, l'effet de l'incorporation de PO_4NaH_2, au contraire, produit une élévation considérable de la T de fusion. Les auteurs croient pouvoir rapprocher, les effets de la salification sur la disposition des molécules (ce qui facilite la fusion) des effets de l'étirement.

Réactions élastiques des gels; Michaud F. (*J. Chim. Phys.*, 1939, **36**, 201-209). — L'auteur étudie les équilibres momentanés des gels, c'est-à-dire ceux qui, à courte échelle du temps, aboutissent aux gels pratiquement imperméables. réagissant élastiquement au gradient d'imbibition et aux contraintes mécaniques et osmotiques. Il rappelle les principales notions d'élasticité qu'il applique d'abord aux gels purs, constitués par un liquide pur et une substance gélifiante insoluble, puis aux gels-solutions où une troisième substance est dissoute dans le liquide. L'étude du dessèchement de surface de gel sphérique ou cylindrique, puis celle des contraintes mécaniques ou osmotiques qui s'exercent sur lui et provoquent de sa part des réactions de défense, présente du point de vue biologique l'intérêt de fournir une théorie de la formation des membranes cellulaires.

Dépendance entre le degré (facteur) de dépolarisation et les propriétés des particules dans l'irradiation des colloïdes; Lotmar W. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 792-812). — I. Lorsque le diamètre des particules est inférieur à la longueur d'onde de la lumière irradiante : *a*) pour les particules sphériques isotropes, le degré de dépolarisation Δ est nul ; *b*) pour les particules isotropes non sphériques, Δ n'est appréciable que dans les substances très absorbantes ;sa valeur atteint 10^{-3} pour les colloïdes diélectriques et les particules très éloignées de la forme sphérique; *c*) les valeurs plus élevées de Δ correspondent à une anisotropie interne. La valeur du degré (facteur) de dépolarisation renseigne donc non seulement sur la forme mais souvent sur l'anisotropie des parlicules ; il est indépendant de leur grosseur. II. Lorsque le diamètre des particules est comparable en grandeur à la longueur d'onde de la lumière irradiante: *a*) pour les particules sphériques isotropes, $\Delta_V = 0$ et $\Delta_H = \infty$ suivant que la lumière est polarisée verticalement ou horizontalement ; en lumière non polarisée, la valeur de Δ est une mesure de la grosseur des particules ; *b*) pour les autres particules, Δ renseigne sur l'écart que présentent les particules et sur l'anisotropie, le second facteur ayant d'ailleurs plus d'influence que le premier. III. Les causes qui font dépendre Δ de la concentration sont: le champ moléculaire dû à l'influence réciproque des particules voisines, et la dépolarisation provenant d'une diffraction de la lumière. Une estimation faite d'après la théorie de Gans montre que l'influence du champ moléculaire est négligeable dans les colloïdes étendus ; celle de la diffraction se manifeste par un accroissement de Δ_H et une diminution de Δ_V quand la concentration augmente. La même théorie appliquée aux particules cylindriques permet de déterminer leur forme par la relation entre la concentration et Δ dûe à l'action du champ moléculaire. IV. Pour un volume donné la forme des particules n'a qu'une très faible influence sur l'intensité de l'irradiation. On établit une formule qui donne le facteur de dépolarisation d'un système comprenant deux sortes de particules. (Texte en allemand)

Diffusion de la lumière dans les solutions à grosses molécules; Lotmar W. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 953-984). — 1°) L'auteur décrit un appareil qui permet la mesure du facteur de dépolorisation avec une precision de 0,0005. La méthode employée est celle de Cornu (observation du cône de diffusion avec un Wollaston et un Nicol). Les causes d'erreur sont discutées et la correction due à l'emploi de la lumière convergente est établie expérimentalement. 2°) La comparaison des différentes méthodes de mesure montre que les valeurs de Δ dans les colloïdes dépendent étroitement du dispositif optique. Dans les appareils à diaphragme comme le photomètre polarisant de Martens, Δ est déterminé par l'intensité de la diffusion dans la solution, tandis qu'avec la méthode de Cornu, il reste indépendant de ce facteur et, par suite, dans un plus large domaine, de la concentration. 3) Les mesures ont porté sur une série d'ovalbumines, de dérivés cellulosiques et d'autres substances. Les résultats confirment les conclusions suivantes : *a*) aucune relation entre Δ et la forme des particules dans les colloïdes diélectriques ; *b*) valeurs de Δ_V du même ordre de grandeur dans les vapeurs et les gaz organiques de faible poids moléculaire (anisotropie semblable) ; *c*) valeurs faibles de Δ_V pour les particules non sphériques dont le diamètre est comparable à la longueur d'onde ; *d*) aucune influence du champ moléculaire quand la concentration est inférieure à 10/0. 4°) Une détermination de la forme des particules dans les solutions concentrées de nitrocellulose conduit à leur attribuer une longueur plus faible que celle des molécules. L'interprétation fait intervenir la mobilité des molécules. La même considération s'introduit lorsqu'on compare les valeurs de Δ_V relatives aux méthyl- et nitro-celluloses à grosses molécules et au caoutchouc avec celles concernant les molécules plus

petites. La diminution de Δ en lumière non polarisée et l'augmentation de l'intensité de diffusion par addition de sel observées avec la caséine s'expliquent non seulement par une déshydratation mais par une agrégation spéciale des particules. 5°) En se basant sur la théorie de la diffusion, on peut prévoir que son intensité décroît moins vite que proportionnellement à la dilution de la solution. Par contre, si l'on compare les intensités de diffusion dans des solutions d'homologues de polymères à chaîne de même concentration, on trouve — ce que faisait prévoir la loi de Rayleigh — que l'intensité tend vers une valeur limite quand la longeur de la chaîne augmente ; ceci devant être le cas plus encore pour des filaments mobiles que pour des bâtonnets rigides. Des mesures comparées d'intensité faites sur des solutions de nitrocellulose semble mettre en évidence cet effet de saturation.

Structure des systèmes dispersés réels et leur fondement thermodynamique. BALAREW D. et KOLAROW, N. *Koll. Z.*, 1939, **88**, 161-172). — L'un des auteurs a émis une théorie concernant la formation de conglomérats de cristaux en équilibre avec le milieu; selon cette théorie tout changement dans la température, la composition des eaux-mères, l'atmosphère environnante, etc. agit sur la contexture et la composition des conglomérats, et ces modifications peuvent être représentées selon les équations de la thermodynamique. Les auteurs exposent des résultats obtenus en opérant avec des précipités de CO_3Ca et de SO_4Ba par 2 procédés différents : le chauffage des précipités et l'adsorption d'émanation radioactive durant la formation des précipités, les résultats seraient en bon accord avec la théorie.

L'action des liquides organiques non miscibles sur les dispersions aqueuses; BOLAM T. R. et BOWDEN G. (*Rec Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939 **58**, 1109-1118). — La répartition de l'or ou de IAg finement divisés entre OH_2 et un liquide organique non miscible à l'eau dépend de la nature et de la concentration des électrolytes présents. Des expériences ont été faites avec IAg en présence d'alcool amylique, d'éther ou de ligroïne. On a trouvé que lorsque l'on faisait réagir des quantités équivalentes de NO_3Ag et de IK en présence de IK (excès) BrK, ClK, CNK ou SCNK, IAg formait un sol plus ou moins stable (ordre du pouvoir stabilisateur : I > Br, CN, CNS > Cl) tandis que NO_3K, SO_4K_2, $Cr_2O_7K_2$, CO_3K_2 et PO_4KH_2 n'avaient aucune action stabilisatrice. En présence de sels de Ag, IAg a tendance à passer dans la phase aqueuse. Les effets observés peuvent être interprétés en fonction de l'influence de la double couche électrique sur l'adsorption des non-électrolytes. (Texte en anglais)

Double couche électrique et stabilité des émulsions, VERWEY E. J. W. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 192-203). — I. On admet que les différences de potentiel de contact sont dues à la répartition inégale dans les deux phases d'ions électrolytiques, soit ajoutés intentionnellement, soit présents comme impuretés. On rappelle les relations qui donnent le rapport des concentrations de l'ion actif et le potentiel de contact : celui-ci contient à la fois le potentiel de la double couche et le potentiel de Stern (dipôles et polarisation). Les formules permettent d'avoir un ordre de grandeur des deux potentiels ; dans le cas d'une interface solide-liquide, le potentiel de double couche varie avec la concentration ; pour liquide-liquide, il ne varie pas. II). Alors qu'on peut faire facilement des suspensions de solides en maintenant simplement la concentration d'électrolyte assez faible pendant la préparation, il est impossible d'obtenir une émulsion sans addition d'émulsifiants. On étudie les raisons de cette différence. Les raisonnements de l'auteur montrent que le potentiel ζ de stabilité « primaire » est de l'ordre de 100 mV. pour l'émulsion huile dans l'eau et probablement plus grand pour l'eau dans l'huile. Si le potentiel ζ résulte vraiment d'une distribution inégale d'ions, on ne doit pas pouvoir atteindre un potentiel élevé pour plusieurs raisons : 1° impossibilité de réduire la concentration dans une seule phase ; 2° extension de la double couche dans les deux liquides; 3° taille réduite des gouttes empêchant l'extension de la couche double, donc l'augmentation de ζ et de la charge. III) L'action des émulsifiants doit être de redonner des conditions analogues à celles qui existent à la surface solide-liquide. Les substances à activité capillaire s'adsorbent sur la goutte et donnent une couche ionique non diffuse. Les solides divisés employés comme émulsifiants sont collés sur les gouttes et rendent leur surface quasisolide.

Propriétés des colloïdes et émulsions superconducteurs; SHOENBERG D. (*Proc. Roy. Soc. London A.*, 1940, **175**, 49-70). — Les courbes de magnétisation des colloïdes et émulsions de Hg qui sont décrites montrent une pénétration appréciable et un accroissement avec la température des champs magnétiques dans de petits superconducteurs. A partir de la variation en fonction de la température de χ/χ_0 (rapport des susceptibilités de deux sphères) pour un colloïde très fin, on déduit l'influence de la température sur la profondeur de pénétration λ, en bon accord avec les résultats de Appleyard et ses collaborateurs. On utilise ceci pour transformer la variation de χ/χ_0 avec la température pour une émulsion avec $r > \lambda$ en une courbe de χ/χ_0 en fonction de λ/r et on la compare avec la courbe théorique basée sur la loi de pénétration de London, en supposant que cette dernière est qualititavement valable. Les champs critiques h des émulsions et colloïdes sont beaucoup plus grands que ceux du Hg et on montre cependant qu'avec les résultats de susceptibilité, on peut les utiliser pour calculer la différence d'énergie libre par unité de volume entre les phases superconductrice et normale pour une petite sphère. Les résultats permettent de supposer que cette différence est multipliée par 2 ou 3 quand on atteint des dimensions macroscopiques de 5×10^{-6} cm. La forme des courbes et différents faits d'hystérésis diffèrent entre une petite et une grande sphère.

Influence du mouvement brownien sur la viscosité des solutions; SIMHA R. (*J. phys. Chem.*, 1940, **44**, 25-34). — Mémoire presque exclusivement théorique traitant de la viscosité μ de solutions diluées de particules non sphériques en suspension. Calcul de μ en fonction des dimensions et de la concentration des particules. Trois cas se présentent : cas hydrodynamique idéal, mouvement brownien pur et cas intermédiaire ; ce dernier cas très difficile à traiter et incomplètement connu n'est pas étudié. Discussion des calculs et remarques diverses.

La couche double électrique en relation avec la stabilisation des émulsions par les électrolytes, CHEESMAN D. F. et KING A. (*Trans. Faraday Soc.* 1940, **36**, 241-247). — Des mesures de stabilité ont été faites pour des émulsions d'eau dans l'alcool amylique (ou inversement), avec addition de quantités variables de divers électrolytes. On a trouvé que certains électrolytes augmentent, dans un certain domaine de concentration, la stabilité de l'émulsion. Il y a un optimum de concentration. Si on range les anions par ordre de stabilité décroissante, on obtient la série CNS, I, NO_3 Br, ClO_3, Cl, SO_4 c'est-à-dire la série lyotrope. Les ca-

thions se mettent dans l'ordre Sr,Cu,K,Li. Les globules d'eau sont chargés +, ceux d'alcool —. On représente une théorie d'après laquelle les anions hydrophobes se rassemblent dans l'alcool, d'où la charge —. La variation de la stabilité avec la concentration est rapportée à la variation de l'épaisseur de la double-couche de Gouy.

L'influence des électrolytes sur le type d'une émulsion et sur sa stabilité: King A. et Wrzeszinski G. W. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 741-743). — Etude relative à l'addition de divers électrolytes (ClH, HONa, sulfates de thorium et d'aluminium, phosphate de sodium) à un grand nombre d'émulsions différentes. En aucun cas on a observé un changement de type; la stabilité n'a pas été modifiée.

L'hydroxyde de lanthane comme agent d'émulsification, Moeller T. (*J. phys. Chem.*, 1940, **44,** 259-263). — L'hydroxyde de lanthane, qu'il soit en suspension colloïdale, floculé ou précipité à partir de sels de La, stabilise les émulsions du type huile dans l'eau pour certains corps (benzène toluène, xylène, mesitylène, kérosène, térébenthine) mais se montre sans action sur d'autres (éther, alcool isoamylique, Cl_4C et $ClCH_3$).

Dimensions des tubes capillaires et vitesse d'écoulement des solutions de benzopurpurine; Danes Wl. (*Koll. Z.*, 1939, **87**, 43-57). — Dans ces expériences l'auteur s'est servi d'un viscosimètre, permettant de déceler la viscosité dite de structure et pouvant fonctionner à des hautes pressions, en utilisant des tubes dont la longueur varient de 1,5 à 54 cm et l'ouverture de 0,04 à 0,09 cm. On a constaté que surtout aux pressions élevées le comportement du liquide est anormal et les courbes ne dénotent des constantes que lorsqu'on opère avec les tubes les plus longs et les plus étroits.

Masses filtrantes pour la protection des voies respiratoires contre les aérosols; Sartori M. (*Chimica e industria*, 1939, **21,** 537-541). — Exposé des résultats de recherches entreprises sur la composition et les méthodes de préparation des différents types de masses antifumées actuellement utilisées dans les masques à gaz. Les masses sont constituées par des matières fibreuses, fibres de cellulose ou de laine, sur lesquelles sont déposées des substances en poudre. Il résulte des essais d'efficacité protective que les filtres à base de cellulose ont une durée de protection inférieure à celle des filtres à base de fibres de laine.

Recherches sur la solidité des particules d'aérosols; Beischer D, (*Z. angew. chem.*, 1939, **52,** 514). — Alors que des particules obtenues par sédimentation ont des résistances mécaniques très faibles de l'ordre de grs/cm² des particules ayant par leur mode de préparation des propriétés électriques ou magnétiques d'un caractère dipolaire ont une plus grande résistance : de 1 à 5 kgs/cm² pour du fer colloïdal par exemple. Ces essais ont été faits sous microscope avec un micromanipulateur.

La formation des particules de gomme dans le gaz de houille; Badger E. H. M. et Dryden I. G. C. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 607-628). — On a étudié la formation de suspensions par réaction entre l'oxyde azotique et les hydrocarbures non saturés existant dans le gaz provenant de la combustion du charbon. Dans les expériences statiques la dimensions des particules finales dépend de la quantité de NO; dans les expériences dynamiques les particules sont formées par lots, et on observe un phénomène périodique. Le problème posé par ces dernières expériences est traité théoriquement dans l'hypothèse que les gaz contenus dans le récipient sont complètement mélangés; l'accord avec les résultats expérimentaux est assez bon, surtout si l'on tient compte du fait qu'en pratique il est impossible de faire un mélange homogène à cause des pertes par sédimentation.

Détermination de la largeur des pores dans les filtres en céramique et en verre par le procédé des équilibres entre air et liquide Schnurmann R. (*Koll. Z.*, 1939, **87**, 127-128. — La formule de Cantor, utilisée par Knöll pour calculer le diamètre des pores en tenant compte de la pression gazeuse qui fait apparaître les bulles d'air à la surface du filtre plongé dans l'eau, donne des grandeurs inférieures à celles qu'on peut apprécier directement au microscope. Selon l'auteur c'est que dans ces cas l'on prend en considération des équilibres entre l'air et le liquide dont l'existence est pratiquement contestable.

Recherches optiques sur l'équilibre entre liquide et vapeur dans les systèmes capillaires, Coelingh M. B. (*Koll Z.*, 1939, **87**, 251-272). — Un procédé optique pour déterminer par les couleurs de diffraction des couches liquides dans des matières comme la gelée de silice ou le verre dévitrifié est décrit sommairement. Voici les constatations : le verre dévitrifié se comporte comme une matière poreuse et l'on peut calculer les dimensions des pores selon la formule de Zsigmondy :

$$r = \frac{2\,M\sigma}{\rho\,R\,T.\ln\dfrac{p_\infty}{p_2}}$$

où r désigne le rayon du tube capillaire; σ la constante de capillarité; M, le poids moléculaire de la vapeur, ρ la densité du liquide. Les rayons des pores ainsi déterminés varient entre 2 et 20 $m\mu$. En comparant le mouillage et la dessication l'on constate des différences dans l'allure des équilibres que l'auteur attribue à la forme des ménisques à l'orifice des capillaires.

Systèmes capillaires XXII. Altération de la neutralité au contact de membranes traversées par le courant électrique; Manegold E. et Kalauch K. (*Koll. Z.*, 1939, **86,** 313-339). — D'après les travaux de Bethe et Toropoff l'on sait que durant l'électrodialyse la neutralité s'altère différamment des 2 côtés de la membrane. Les auteurs ont fait une mise au point théorique et expérimentale de cette question en opérant avec des membranes de parchemin et de collodion interposées entre l'eau pure et des solutions de sels neutres tels que ClNa, SO_4Na_2, PO_4NaH_2, PO_4Na_2H, CH_3COONa, etc. Ces membranes peuvent être plus perméables aux cathions ou plus perméables aux anions. Des formules en bon accord, au moins qualitativement, avec les déterminations des variations de la réaction, des 2 côtés de la membrane ont été proposées.

CHIMIE PHYSIQUE

STRUCTURE DES ATOMES. RADIOACTIVITÉ

Processus chimiques lors de l'absorption des neutrons par le brome; SUESS H. (*Z. Elektrochem.*, 1939, **45**, 647-648). — Étude de l'activation des atomes de brome lors du bombardement du bromure d'éthyle par les neutrons thermiques et des réactions du brome actif avec BrH et C_2H_2.

Observation des noyaux de recul lors du bombardement de l'uranium par les neutrons; (*C. R. Moscou*, 1939, **23**. 135-136). — On observe des trajectoires, plus épaisses et plus denses que celles relatives aux rayons α sur des plaques photographiques en contact avec un sel d'uranium bombardé par des neutrons.

Désintégration de l'uranium par les neutrons; PERFILOV, (*C. R. Moscou*, 1929, **23**, 896-898). — On observe les particules de la rupture de l'uranium, dans un appareil de Wilson à pression réduite. Plusieurs clichés portent deux trajectoires émises dans des directions opposées.

Traces des noyaux de recul lors de la désintégration de l'uranium par les neutrons; SDANOFF A., MYSSOWSKY L., MYSSOSWSKAYA M. (*C. R. Moscou*, 1939, **23**, 338-339). Observation de traces épaisses d'ionisation dans la gélatine photographique.

Rupture des noyaux d'uranium; VOLKOV N. F. (*C. R. Moscou*, 1939, **24**, 528-530). — Lorsque l'on irradie des sels d'uranium par des neutrons, et que l'on recouvre ensuite la préparation par un papier, on constate qu'une activité se dépose sur ce dernier. On explique ce fait soit par la rupture retardée de l'uranium, soit par la formation d'un radioélément gazeux.

Nouveau mode de rupture du noyau d'uranium; KHLOPIN V. G., PASWICK KHLOPIN M. A., VOLKOV N. F. (*C. R. Moscou*, 1939, **24**, 665). — Des isotopes radioactifs de Xe et de Kr apparaissent au milieu de la chaîne des désintégrations lors de la rupture du noyau de l'uranium.

La rupture du noyau de l'uranium sous l'action des neutrons et le problème de l'existence des transuraniens; KHLOPIN V. G., PASVICK KHLOHIN M. A. (*C. R. Moscou*, 1939, **24**, 118-121).

PROPRIÉTÉS DES ATOMES — POIDS ATOMIQUES

Sur un élément durable de numéro atomique 84; HULUBEI H. et CAUCHOIS Y. (*C. R.*, 1940, **210**, 761-763). — Les recherches faites sur des minéraux de Te et Bi en prenant pour test la raie L_{α_1} et en vérifiant soigneusement l'absence de Ta, permettent de conclure à l'existence d'un élément 84 inactif, isotope durable du Po.

Révision du poids atomique de l'iode. Le rapport de l'iodure d'argent au chlorure d'argent; BAXTER G. P. et TITUS A. C. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1826-1828). — Les auteurs ont repris la transformation de IAg en ClAg par la méthode de Hönigschmid : chauffage d'une quantité pesée de IAg dans un courant de Cl_2 ; ils ont trouvé pour le P. A. de l'iode la valeur 126,915, alors qu'Hönigschmid et Striebel donnent 126,917 et que le P. A admis avant eux était 126,932. On pense que IAg serait légèrement instable au-dessus du P. F. — **I. Le rapport de l'argent à l'iodure d'argent. II. Le rapport de l'iodure d'argent au chlorure d'argent**; BAXTER G. P. et LUNDSTEDT O. W. (*Ibid.*, 1940, **62**, 1829-1834). — La valeur du P. A. de l'iode trouvé par synthèse de IAg à partir de Ag, puis en transformant IAg en ClAg concorde avec la valeur trouvée dans le mémoire précédent 126,915. Cette valeur est intermédiaire entre celle de Hönigschmid et Striebel d'une part et celle qu'on a trouvée par spectrographie de masse d'autre part.

Le poids spécifique du pentoxyde d'iode et le poids atomique de l'iode; BAXTER G. P. et KELLEY W. M. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1824-1825). — Les auteurs considèrent que la correction proposée par Moles au P. A. de l'iode d'après de nouvelles mesures de poids spécifique de I_2O_5 est injustifiée ; en effet les valeurs trouvées dans ce travail pour la densité de I_2O_5, par déplacement de xylène, mésitylène, kérosène et chlorobenzène s'échelonnent entre 4,905 et 4,980, cette dernière valeur semblant la meilleure et la correction qu'elles entraînent pour le P. A. de l'iode est en sens inverse de celle de Moles. Par déplacement d'air, on trouve également 4,98. En admettant donc que cette valeur est correcte pour le poids spécifique de I_2O_5, il est inutile de changer le poids moléculaire de I_2O_5.

Révision du poids atomique du césium; BAXTER G. P. et HARRINGTON C. D. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1834-1836). — Comparaison de ClCs et de Ag. L'intérêt de ce travail réside dans le fait que dans le cas de Cs il n'y a pas d'incertitude due au rapport d'abondance entre les différents isotopes. On trouve la valeur 132,913 en prenant pour base Ag = 107,880. On calcule que la fraction de « packing » de Cs est de $-3{,}8 \times 10^{-4}$.

Révision du poids atomique du potassium; BAXTER G. P. et HARRINGTON C. D. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1836-1837). — Comparaison de ClK et de Ag. On a obtenu ClK par transformation successive de ClO_3K en ClO_4K, puis en ClK. On trouve la valeur 39,098 pour le P. A. de K.

La masse atomique de l'holmium; HÖNIGSCHMID O. et HIRSCHBOLD-WITTNER F. (*Z. anorg. Chem.*, 1940, **244**, 63-66). — Détermination de la masse atomique de l'holmium sur un échantillon d'oxyde O_3Ho_2 ; par une analyse aux rayons X on a vérifié sa grande pureté, les atomes étrangers les plus abondants étant (en atomes) : 0,013 0/0 d'yttrium, 0,04 0/0 d'erbium et 0,03 0/0 de dysprosium. L'oxyde a été transformé en chlorure. Les rapports $Cl_3Ho/3Ag/3ClAg$ fournissent pour la masse atomique la valeur brute de 164,931 ; après corrections pour tenir compte de la présence des impuretés il y a lieu d'assigner à l'holmium la masse atomique Ho = 164,94, identique à celle résultant des mesures de spectroscopie de masse.

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES MOLÉCULES

Contribution à un développement moderne du concept de coordination. — 2. Sur la constitution de l'ion ClO_3^-; Bonino G. B. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1940, **70**, 217-227; voir (*Gazz. Chim. Italiana*, 1939, **69**, 763). — L'auteur applique les considérations développées dans son mémoire précédent à l'étude de la constitution de l'ion ClO_3^-. Il démontre qu'un ion de cette sorte ne peut se construire qu'en partant d'une forme excitée de l'atome de Cl du type $3S^2 3p^3 3d 4S$ ou $3S^2 3p^3 3d^2$. La théorie des orbites moléculaires démontre la possibilité pour l'ion ClO_3^- soit d'une symétrie plane D_{3h}, soit d'une symétrie pyramidale C_{3v}. Des considérations de nature électrostatique conduisent à choisir entre ces 2 types de symétrie, la symétrie pyramidale C_{3v}, qui d'autre part est en accord avec les résultats expérimentaux obtenus par l'étude des spectres Raman et infra-rouge.

Preuve spectroscopique des liaisons hydrogène : les alcools hexyliques. I; Stanford S. C. et Gordy W. (*J. Amer Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1247-1251). — Etude des spectres d'absorption infrarouge des hexanols-1, 2 et 3, des méthyl-2-pentanols 1, 2 et 4, du méthyl-3-pentanol-1 et de l'éthyl-2-butanol-1 dans la région 3 μ pour les liquides purs et leurs solutions 0,291, 0,1 et 0,05 *m* dans Cl_4C. D'après le comportement de la bande OH de ces différents alcools lorsqu'on dilue les solutions dans Cl_4C, on a pu tirer des conclusions relatives à la nature de l'association dans ces liquides : on a trouvé qu'en solution concentrée, l'hexanol-3 consiste principalement en dimères; sa vitesse de dissociation avec la dilution est plus grande que celle des autres alcools. L'hexanol-1 et le méthyl-3 pentanol-1 contiennent des polymères élevés jusqu'à la concentration 0,1 *m*. La vitesse de variation de l'association avec la dilution est la plus faible pour l'hexanol-1. Les autres alcools sont intermédiaires entre l'hexanol-1 et l'hexanol-3 aussi bien pour la présence des polymères élevés que pour la vitesse de dissociation par la dilution. Tentative d'explication de ces phénomènes d'après la disposition des atomes entourant le groupement.

Calcul des poids moléculaires moyens pendant la décomposition des polymères homogènes linéaires; Durfee W. H. et Kertesz Z. I. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1196-1198). — Les auteurs donnent une formule permettant de calculer le poids moléculaire moyen de polymères linéaires se décomposant progressivement. On applique la formule à un polymère contenant 100 unités et on représente sa décomposition par une courbe obtenue au moyen de la formule; grâce à cette courbe, on peut avoir à n'importe quel moment le poids moléculaire moyen des fractions. Il est évident que lorsque le nombre d'unités identiques constituant la chaîne du polymère augmente, la formule s'applique moins bien.

Complexes de formiates; Brintzinger H. et Rudolph W. (*Z. anorg. Chem.*, 1939, **242**, 197-200). — On a déterminé par dialyse, les masses ioniques des complexes de Cu, Cd, Ni, Co, Zn, Cr, Fe, et Al à un seul noyau.

Sur la détermination des masses ioniques par dialyse; Kiss A. et Gego M. (*Z. anorg. Chem.*, 1940, **244**, 57-62). — Détermination des coefficients de dialyse par une nouvelle méthode; discussion des causes d'erreur et de la valeur des résultats. Application à la mesure des masses ioniques avec une précision égale à celle obtenue par le procédé de Brintziger.

Les températures de transformation des phases liquide-solide du phosphate de triméthyle; Pagel H. A. et Schroeder W. A. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1837-1838). — Après purification par distillation fractionnée, on a étudié les formes solides du phosphate de triméthyle. On a trouvé 2 modifications monotropiques. La température de transformation liquide-solide de la forme α ou forme stable est $-46{,}1 \pm 0{,}1°$, celle de la forme β ou forme métastable est $-62{,}5 \pm 0{,}15°$. Les 2 formes solides sont plus denses que le liquide; la forme α reste en suspension lorsqu'on l'agite constamment alors que la forme β se modifie rapidement.

La structure moléculaire du gaz sulfureux; Schomaker V. et Stevenson D. P. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1270-1272). — L'étude de SO_2 par diagramme de diffraction électronique a donné les résultats suivants : $S\text{-}O = 1{,}43_3 \pm 0{,}01$ Å et angle $O\text{-}S\text{-}O = 120 \pm 5°$. Cette valeur de l'angle est en accord avec celle obtenue par Giauque et Stephenson par détermination de l'entropie.

Etude au moyen de la diffraction électronique de la structure moléculaire du tétrachlorure de tellure; Stevenson D. P. et Schomaker V. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1267-1270). — Les diagrammes de diffraction électronique de Cl_4Te gazeux ont donné les valeurs $2{,}33 \pm 0{,}02$ Å pour la distance moyenne Te-Cl, $3{,}37 \pm 0{,}06$ Å pour la plus grande distance Cl-Cl et $93 \pm 3°$ pour l'angle de liaison correspondant. On propose comme étant compatible avec ces résultats une structure en bipyramide trigone, la paire d'électrons non commune étant dans une des positions équatoriales : cette structure est aussi en accord avec le grand moment dipolaire de la molécule; l'angle de liaison équatorial est probablement compris entre 90 et 120°.

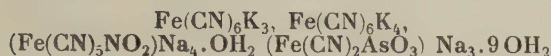
Constantes diélectriques de quelques oxydes, hydroxydes et oxydes hydratés; Glemser O. (*Z. Elektrochemie*, 1939, **45**, 865-870. — On opère par la méthode d'immersion dans $C_6H_6 + C_6H_5NO_2$ à 22,4°. On a étudié les hydroxydes de Al, Gl, Mg, Zn et Fe et leurs produits de déshydration par chauffage jusqu'à 1300°.

Fixation de l'eau dans les hydrates des bioxydes de manganèse, de titane et d'uranium; Glemser O. (*Z. Elektrochemie*, 1939, **45**, 820-829). — On détermine les constantes diélectriques des suspensions de ces oxydes hydratés dans l'huile de paraffine en fonction de la température ; entre −50° et +20°.

Moments dipolaires et structures de certains composés du soufre, du sélénium et du phosphore; Smyth C. P., Lewis G. L., Grossman A. J. et Jennings F. B. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1219-1223). — Détermination des constantes diélectriques et des densités de solutions de S_2H_2, Cl_2S_2, Cl_2Se_2, OCl_2Se, OCl_3P, SCl_3P dans C_6H_6 et dans C_7H_{16}; on utilise les résultats pour calculer les moments dipolaires des molécules de corps dissous. Les résultats trouvés s'expliquent par les structures suivantes : la plus grande partie de S_2H_2 serait sous forme H-S-S-H, avec une faible proportion de H_2S-S. Pour Cl_2S_2 et Cl_2Se_2, il faut admettre de préférence une structure telle que Cl_2S-S et Cl_2Se-Se en forme de tétraèdre irrégulier comme OCl_2S et OCl_2Se. On a trouvé la valeur 3,0 pour le moment de la liaison Se-O dans OCl_2Se, liaison qui a plus un caractère polaire que la liaison S-O de OCl_2S. Les moments de OCl_3P et SCl_3P ont permis de calculer les valeurs 3,5 et 2,5 pour les

moments des liaisons semi-polaires $P \pm O^-$ et $P \pm S^-$, celui de la 2e étant abaissé par effet d'induction.

Fer actif. III. Mesures sur les cyanures de fer complexes en solution; SIMON A. et KNAUER H. — (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 13-25). — On détermine par la méthode de Quincke et à l'aide du tube de Gorey, la susceptibilité magnétique de :

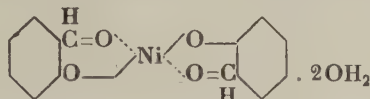


$$Fe(CN)_6K_3,\ Fe(CN)_6K_4,$$
$$(Fe(CN)_5NO_2)Na_4.OH_2\ (Fe(CN)_2AsO_3)\ Na_3.9\,OH_2$$

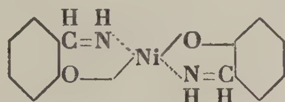
et du sulfate de ferro-tri-α.α-dipyridyle dans l'eau et dans une solution aqueuse d'acide perchlorique ($p_H = 2{,}23$) en fonction du temps.

Recherches magnétochimiques sur le chlorure de nitrosyle et ses combinaisons avec les chlorures inorganiques. III; ASMUSSEN R. W. (*Z. anorg. Chem.*, 1939, **243**, 128-137). — On discute de la structure de ClNO, qui est diamagnétique et on étudie les combinaisons telles que $Cl_2Zn.ClNO$, $Cl_2(CuNO)$, $(Cl_6Sb)NO$. La combinaison $2Cl_5Sb.5ClNO$ de van Heteren, ne paraît pas exister.

Configuration de quelques complexes cuivriques, nickeleux et cobalteux par mesures magnétiques; TYSON G. N. et ADAMS S. C. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1228-1229). — Les auteurs ont appliqué la méthode de Gouy aux cristaux des complexes étudiés : complexes cuivriques, nickeleux et cobalteux de l'aldéhyde salicylique et complexes cuivriques et nickeleux de la salicylaldimine. On en déduit que les cobalto et nickelo-disalicylaldéhydes ont probablement une structure tétraédrique telle que :



La nickelodisalicylaldimine a une configuration plane telle que :



ainsi que les cupri-disalylaldéhyde et cupri-disalicylaldimine.

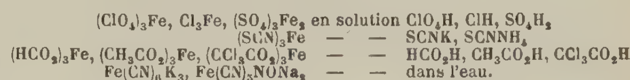
Recherches dans l'ultraviolet de Schuman. VIII. Décomposition photochimique de C_2H_6; FALTINGS K. (*Z. Elektrochemie*, 1939, **45**, 647). — On mesure les coefficients d'extinction à l'aide des raies de résonance. Détermination des rendements quantiques de décomposition H_2, 0,97; C_2H_4, 0,56 ; C_2H_2; 8,30. En présence de CO il se forme de l'acétone 0,1.

Spectres dans l'ultraviolet et fluorescence des vapeurs de benzidine; VARTANIAN A. T. (*C. R. Moscou*, 1939, **25**, 618). — On a constaté un maximum d'absorption à 2650 Å pour l'U-V et à 3700 pour la fluorescence.

Spectres d'absorption et leurs applications à l'analyse et à l'identification moléculaire; BRODE W. R. (*Physics*, 1939, **11**, 751-759).

La stéréiosomérie des colorants organiques et ses relations avec la constitution et les propriétés de colorants polymères réversibles; SCHEIDE (*Z. angew. Chem.*, 1939, **52**, 631-637). Mesures d'absorption dans les solutions aqueuses de la pseudoisocyanine et détermination des bandes caractéristiques. Diagrammes et modèles structuraux.

Sur les spectres d'absorption lumineuse des complexes ferriques; KISS A. v., ABRAHAM J. et HEGEDUS I. (*Z. anorg. Chem.*, 1940, **244**, 98-110). — Etude de l'absorption pour les longueurs d'onde de 700 à 200 mμ, à la température ordinaire, de :



$(ClO_4)_3Fe$, Cl_3Fe, $(SO_4)_3Fe_2$	en solution	ClO_4H, ClH, SO_4H_2
$(SCN)_3Fe$	— —	SCNK, $SCNNH_4$
$(HCO_2)_3Fe$, $(CH_3CO_2)_3Fe$, $(CCl_3CO_2)_3Fe$	— —	HCO_2H, CH_3CO_2H, CCl_3CO_2H
$Fe(CN)_6K_3$, $Fe(CN)_5NONa_2$	— —	dans l'eau.

Mise en évidence des ions complexes. Interprétation théorique.

Etude sur l'effet Raman CII. Dérivés benzéniques (XIV); PENDL E. et RADINGER G. (*Monatsh.*, 1939, **72**, 378-384). — Examen des benzotrifluorométhane. *i*-, *t*- et *n*-butylbenzènes, chlorure de *p*-fluorobenzoyle, *m*-difluorobenzène, *m*-phénylènediamine, chloro-1-méthoxy-4-fluoro-5-benzène, méthyl-1-chloro-2-fluoro-4-benzène.

L'association de l'alcool étudiée par l'effet Raman; BRÜLL L., ERRERA J. et SACK H. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 284-288). — Etude de l'effet Raman de l'alcool pur, de l'hexane pur et de solutions d'alcool dans l'hexane à 20 0/0 et 5 0/0. On observe une raie « monomoléculaire » à 3640 cm^{-1} qui garde à peu près son intensité en passant de 5 à 100 0/0 d'alcool et une large bande « polymoléculaire » vers 3370 cm^{-1} dont l'intensité augmente fortement avec la concentration en alcool. Ces résultats sont tout à fait analogues à ceux obtenus dans l'infra-rouge proche.

La détermination exacte des chaleurs spécifiques des substances solides aux températures élevées. XII. Les chaleurs spécifiques des alliages fer-nickel de compositions diverses entre 100° et 1400° C; ZUITHOFF A. J. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 131-160). — Détermination des chaleurs spécifiques des alliages fer-nickel renfermant environ 10 0/0, 20 0/0, 30 0/0, 40 0/0, 50 0/0, 70 0/0 et 80 0/0 de Ni, à des températures comprises entre 100° et 1400° C. Les alliages dits « réversibles » (renfermant 40 0/0 de Ni et plus) donnent des courbes C_p-t normales. D'autre part, les alliages « irréversibles » (avec 0-30 0/0 de Ni) donnent des courbes C_p-t ayant une forme anormale. Dans les courbes des alliages renfermant 10 et 20 0/0 de Ni, on observe une discontinuité nette à la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$. De plus, l'alliage à 30 0/0 de Ni présente un fort ralentissement à son point de transformation. L'influence du refroidissement dans l'air liquide a été étudiée : la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ n'est complète qu'à une température assez basse. Les chaleurs spécifiquee vraies C_p ont été déduites des valeurs de C_p obtenues et leurs valeurs ont été examinées par rapport à la composition des différents alliages. La capacité calorifique et la chaleur spécifique sont minima pour une teneur en Ni de 30 0/0 environ. Ce fait est en accord avec l'existence d'une expansion thermique minimum dans le cas de l'invar (35 0/0 de Ni). La loi d'addition de Neumann et Kopp a été une fois de plus vérifiée et on a trouvé qu'elle n'avait qu'une validité approximative, même dans le cas de solutions solides. Les structures microscopiques des différents alliages ont été comparées les unes avec les autres.

Tension superficielle de OD_2 et des mélanges de OD_2-OH_2; INDOVINA P. (*Ann. Chim. App.*, 1940, **30**, 51-53). — Détermination par la méthode de l'ascension dans un capillaire de la tension superficielle de

OD_2. Des mesures faites sur un échantillon d'eau lourde de provenance norvégienne, l'auteur conclut que la tension superficielle de OD_2 est d'environ 6,5 0/0 plus faible que celle de OH_2.

Viscosités de polyesters linéaires. Une relation exacte entre la viscosité et la longueur de la chaîne; Flory P. J. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1057-1070). — Les viscosités η de polyesters linéaires de P. M. compris entre 200 et 10.000 (sébaçate, adipate, succinate de décaméthylène) ont été déterminées et on observe que log η est une fonction linéaire de la racine carrée du poids moléculaire de la chaîne quelque soit celle ci (polyesters à P. M. faible et à P. M. élevé). Le coefficient de température du log de la viscosité de log $\eta/d\,T$ est indépendant du P. M. moyen et sa grandeur n'est pas beaucoup plus grande que celle de substances monomères analogues; on en déduit que le processus élémentaire responsable de la viscosité serait un déplacement de petites sections de la chaîne; ce processus serait le même quelque soit la longueur de la chaîne du polymère. On discute de l'utilisation possible de la relation viscosité-longueur de chaîne pour la détermination du P. M. et on mesure des densités et des coefficients de dilatation des polyesters.

Propriétés thermodynamiques des alcools hexyliques. IV. Le méthyl-3-pentanol-1 et le méthyl-2-pentanol-5; Hovorka F., Lankelma H. P. et Schneider I. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **62**, 1096-1098). — Préparation de ces 2 alcools par la méthode employée par Dreger pour l'hexanol-1, à partir d'oxyde d'éthylène et du bromure de butyle secondaire ou d'isobutyle; purification par fractionnements. Détermination de 10 en 10° entre 5° C et le P. Eb. (152°,44 pour le méthyl-3-pentanol-1 et 151°,63 pour le méthyl-2-pentanol-5) de la tension superficielle, de la viscosité, de la densité, de la tension de vapeur et détermination de l'indice de 15 à 45°. On déduit de la tension de vapeur les valeurs de la chaleur de vaporisation, du P. Eb., des constantes de l'équation de Rankine. Les viscosités calculées par l'équation de Raman ou d'Andrade ne concordent pas avec les valeurs observées; la constante d'Andrade est approximativement la même pour les 2 alcools et pour l'hexanol-1; il en est de même pour les degrés d'association. Calcul des parachors, de la constante d'Eötvös et des constantes critiques.

Le parachor du bromure d'aluminium dans le benzène; Poppick I. et Lehrman A. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3237-3238). — Le parachor de Br_6Al_2 dans C_6H_6 a été trouvé égal à 470,4, valeur différant seulement de 3 0/0 de celle, 457,6, trouvée par Sugden (*J. Chem. Soc.*, 1929, p. 754) sur Br_6Al_2 fondu.

PHYSIQUE CRISTALLINE

Théorie de l'origine et de la croissance des cristaux métalliques par réduction des solutions salines; Dankov P. D. (*C. R. Moscou*, 1939, **24**, 886-389). — Etude de la formation des noyaux métalliques sur les surfaces solides. Ces noyaux passent par différents états transitoires correspondant à un abaissement partiel de la barrière de potentiel pour le transfert des électrons : il en résulte un dépôt plus facile du métal sur le noyau considéré comme électrode microscopique.

Interprétation physique des rayons ioniques des cristaux; Jensen H. (*Z. angew. Chem.*, 1939, **52**, 583-586) — On calcule par la méthode Thomas-Fermi, le rayon des ions des halogénures alcalins. Les résultats sont en accord avec l'expérience.

Chimie cristalline des composés intermétalliques du type Ab$_2$; Schultze. (*Z. Elektrochemie*, 1939, **45**, 849-865). — Etude de la structure cristalline des composés du type : $MgCu_2$, $MgNi_2$ et $MgZn_2$.

Minéraux du groupe descloïzite. Conichalcite, straszizite, austinite, duftite, araéorène, volborthite, pyrobolonite; Strunz H. (*Z. Kristal*, 1939, **101**, 496-506. — Détermination de la maille élémentaire par radiographie.

Diagrammes de poudre d'amblygonite, de frémentite, de graftonite, de Karynite; Strunz H. (*Z. Minéral Geel*, 1939, A, p. 248-250.

Isodimorphisme entre métavariscite, variscite, phosphosidérite et strengite; Strunz H., Sztrökay K. V. (*Z. Minéral Geel*, 1939, A, p. 272-278.

Symétrie de la phosphosidérite; Mc Donnell D. (*Am. Mineral*, 1939, **24**, 636-642).

Structure des libéthénites PO_4Cu_2OH; Heritsch H. (*Z. Kristal*, 1939, **102**, 1-12). — Etude radiographique par la méthode du cristal tournant; ces minéraux sont analogues à l'andalousite.

Structure cristalline de la vallerite; Hiller J. E. (*Z. Kristal*, 1939, **101**, 425-434). — Structure déterminée par radiographie.

Sur la brochantite; Palache C. H. (*Amer. Mineral*, 1939, **24**, 463-481). — Etablissement de la structure de la brochantite : $SO_4Cu_4(OH)_6$, par cristallographie et radiographie.

Maille unitaire et groupe spatial de la monazite; Parrisch W. (*Amer. Minéral*, 1939, **24**, 729-771). — Etude par le cristal tournant de PO_4(La, Ce, Y.) Le groupe spatial est $P_2\,1/n(c_2n_5)$. La maille élémentaire contient 4 molécules $PO_4(La_{4/9}, Ce_{4/9}. Y_{1/9})$.

Sur le polymorphisme des micas; Hendricks S. B., Jefferson M. R. (*Amer. Mineral*, 1939, **24**, 729-771). — On caractérise sept modifications cristallines dont on fait l'étude complète à partir de radiogrammes et dont on détermine les constantes optiques.

Cristaux de verre de quartz; Shishakov N. A. (*C. R. Moscou*, 1939, **23**, 788-791). — Les radiogrammes (Debye-Scherrer) et les diagrammes de diffraction électroniques permettent de conclure à l'existence de cristaux bi-dimensionaux de Si_2O_5 dans ce verre.

Contribution à l'étude des mâcles et groupements des phénocristaux de feldspath et de quartz-β-; Drugman J. (*Bull. Soc. Franç. Minér.*, 1939, **62**, 99-132).

Structure cristalline de la tellurite TeO_2; Ho , Sawada H. *Z. Kristal*, 1939, **102**, 13-25). — Les radiogrammes obtenus par diverses méthodes révèlent une analogie de ce minéral avec la brookite.

Etude radiographique du bore cristillisé; Halla F., Weil R. (*Z. Kristal*, 1939, **101**, 435-450). — Densités, paramètres et groupe spatial des modifications monoclinique et quadratique.

Structure cristalline des sesquioxydes de rubidium et de césium; Helms A., Klemm H. (*Z. anorg. Chem.*, 1939, **242**, 201-214). — Préparation et détermi-

nation de la structure à partir des radiogrammes effectués sur poudres.

Structure cristalline du chlorostannite de potassium hydraté; BRASSEUR H., RASSENFOSSE A. DE, (*Z. Kristal*, 1930, **101**, 389-395). — Structure déterminée à partir des radiogrammes de cristal tournant et par analyse de Fourier.

Structure cristalline du bromure de strontium; KAMERMANS M. A. *Z. Kristal*, 1939, **101**, 406-411). — Structure établie à partir des radiogrammes fournis par la méthode du cristal tournant.

Etude radiographique de la rosslérite phosphorique $PO_4MgH.7OH_2$; HAGELE G. MACHATSCHKI F. (*Z. Minéral Geel*, 1939, A. 297-300).

Phases oxydes avec structure d'oxygène imparfaite; SILLON L. G. et AURIVILLIUS B. (*Z. Kristal*, 1939, **101**, 483-495). — On établit la structure complète de $Bi_2O_3.OPb$ et de Bi_2O_3-OSr à partir de radiogrammes obtenus par diverses méthodes.

Etude radiographique des cristaux mixtes carnallite-carnallite bromée; ANDRES K. R. SAFFE O. (*Z. Kristal*, 1939, **101**, 451-468).

Cristaux mixtes du système OFe-OMn; MONTORO V. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1940, **70**, 150-153). — Etude par la méthode aux rayons X des cristaux mixtes du système OFe-OMn. Pour cette étude, on a utilisé seulement des produits dans lesquels OFe ou le protoxyde mixte se trouve en présence de Fe métallique, car c'est seulement dans ces conditions que l'on peut être sûr que le protoxyde a une teneur constante en O_2. Comme produit de départ, l'auteur s'est servi des sesquioxydes des 2 métaux obtenus intimement mélangés par calcination à 800° de mélanges d'hydroxydes dans des rapports déterminés. Les mélanges de sesquioxydes ont été réduits à 1000° environ et refroidis immédiatement par immersion dans OH_2. Les cristaux mixtes ont un réseau cubique et les valeurs de la constante réticulaire sont comprises entre 4,295 Å pour 0 0/0 de Mn et 4,438 Å pour 100 0/0 de Mn. La série des cristaux mixtes est illimitée et la loi de substitution se conforme étroitement à la règle de Vegard.

Miscibilité entre les sesquioxydes de fer et de manganèse; MONTORO V. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1940, **70**, 145-149). — L'étude du système O_3Fe_2-O_3Mn_2 montre qu'il existe une série de cristaux mixtes isomorphes avec le composé O_3Mn_2 pour les concentrations comprises entre ce composé et la concentration relative 1 : 1 en nombre de molécules des 2 composants. Entre cette dernière concentration et le composé O_3Fe_2, il y a une lacune de miscibilité. La substitution des atomes de manganèse par des atomes de Fe dans le réseau de O_3Mn_2 a lieu sans qu'il se produise une variation sensible des dimensions réticulaires.

Contribution à l'étude de la structure des formations électrolytiques d'alumine; ROTH A, (*Z. anorg. Chem.*, 1940, **244**, 48-56). — Influence des conditions de formation des dépôts électrolytiques d'alumine sur leur structure. Ceux-ci ont été obtenus sur des lames d'aluminium pur par électrolyse dans des solutions oxaliques ou sulfuriques. Après chauffage à des températures comprises entre 600° et 1000°, examen de l'aptitude à la cristallisation de l'alumine sous l'action de la chaleur à l'aide des spectres X. Existence d'un point de transformation de l'alumine amorphe $O_3Al_2\ \gamma$ vers 700°.

Sur un siliciure de vanadium SiV; WALLBAUM H. J (*Z. Métallkunde*, 1939, **31**, 362). — Caractérisation d'un nouveau composé à l'aide des rayons X et détermination de sa structure.

Sur les constantes réticulaires des carbures et nitrures de titane et de vanadium; DAWIHL W. et RIX W. (*Z. anorg. Chem.*, 1940, **244**, 191-197). — La grande lenteur des réactions de combinaison qui se produisent au cours de la carburation et de la nitruration des oxydes de titane et de vanadium est en corrélation avec la formation intermédiaire d'oxydes inférieurs, la solubilité de ceux-ci dans le réseau de ces carbures et nitrures et avec l'existence d'une action inhibitrice des atomes de carbone dans ce réssau. Les déterminations des constantes réticulaires de ces substances conduisent à des valeurs numériques inférieures, d'une manière générale, à celles fournies antérieurement par Becker et Ebert, mais en accord avec celles données par d'autres auteurs et en particulier par Morette et par Osawa et Oya pour le carbure de vanadium. Ces mesures ont permis de calculer les constantes suivantes :

Carbure de titane........	$a = 4,31$ Å
Nitrure de titane........	$a = 4,23$
Carbure de vanadium....	$a = 4,15$
Nitrure de vanadium.....	$a = 4,13$

Sur les structures cristallines de N_2Zn_3, N_2Cd_3 et N_4Ge_3; JUZA R. et HAHN H. (*Z. anorg. Chem.*, 1940, **244**, 125-132). — Examen aux rayons X des nitrures de zinc, de cadmium et de germanium. Les deux premiers sont antiisomorphes de Mn_2O_3 avec :

$$a = 9{,}74_3 \pm 0{,}005 \text{ Å pour } N_2Zn_3$$
$$a = 10{,}7_9 \pm 0{,}02 \text{ Å pour } N_2Cd_3$$

Le nitrure de germanium N_4Ge_3 est isomorphe de la phénakite SiO_4Gl_2 et ses diagrammes X peuvent être interprêtés soit dans le système hexagonal, soit dans le système rhomboédrique ; on a respectivement dans les deux cas :

$$\text{Hexagonal : } a = 13{,}84 \pm 0{,}01 \text{ Å} \quad c = 9{,}25 \pm 0{,}01 \quad c/a = 0.668$$

$$\text{Rhomboèdrique : } a = 8{,}57 \pm 0.01 \text{ Å} \quad \alpha = 107°48'$$

— **Sur les nitrures de cuivre, de zinc, de cadmium, de gallium, d'indium et de germanium**; ID. (*Ibid.*, 1940, **244**, 133-148). — Cf., Chimie Minérale, page 237).

Structure cristalline de $CaZn_5$ et $CaCu_5$; HAUCKE W. (*Z. anorg. Chem.*, 1940, **244**, 17-22). — Les phases $CaZn_4$ et $CaCu_4$ décrites antérieurement n'existent pas. Il s'agit en réalité des composés intermétalliques $CaZn_5$ et $CaCu_5$. Etude aux rayons X. Ils cristallisent tous deux dans le système hexagonal. Les dimensions réticulaires sont pour :

$CaZn_5$	$CaCu_5$
$a = 5{,}405$ Å	$a = 5{,}082$ Å
$c = 4{,}183$	$c = 4{,}078$
$c/a = 0{,}774$	$c/a = 0{,}803$

Structure cristalline et propriétés magnétiques de l'holmium métallique; BOMMER H. (*Z. anorg. Chem.*, 1939, **242**, 277-280). — L'holmium cristallise dans le système hexagonal compact : $a = 3.357$, $c = 5{,}620$. En fonction de la température, la susceptibilité magnétique obéit à la loi de Curie-Weiss :

$$\chi (T - \Theta) = 14{,}03$$

avec un moment de 10,6 magnétons de Bohr.

Structure cristalline du sulfure de thallium; KATELAAR J. A. A., GERTER E. U., (*Z. Kristal*, 1939, **101**, 367-375). — Structure à partir de radiogrammes établis par la méthode du cristal tournant.

Structure cristalline du séléniure de thallium SeTl; KATELAAR J. A. A., T'HAART U. H., MOEREL M. et POLDER D. (*Z, Kristal*, 1939, **101**, p. 396-405). — Structure établie à partir des radiogrammes obtenus par la méthode du cristal tournant.

La structure cristalline du formiate de sodium HCO_2Na; ZACHARIASEN W. H. (*J. Amer. Chem., Soc.*, 1939, **62**, 1011-1013). — Les cristaux de formiate de sodium sont monocliniques; chaque maille contient 4 molécules HCO_2Na. Les dimensions sont les suivantes: $a_1 = 6{,}19 \pm 0{,}01$ Å $a_2 = 6{,}72 \pm 0{,}01$ Å, $a_3 = 6{,}49 \pm 0{,}01$ Å, $\alpha_2 = 121°42' \pm 10'$. Le groupe spatial est $C\,2/c\ C\,(^{6}_{2h})$. Les atomes Na, H et C sont sur des axes binaires. Les valeurs des paramètres sont les suivantes :

	x_1	x_2	x_3
Na	1/4	— 0,139 ± 0,001	1/4
C	1/4	0,283 ± 0,002	1/4
H	1/4	0,43	1/4
O	0,043 ± 0,002	0,194 ± 0,002	0,185 ± 0,002

Il y a résonance entre les 2 liaisons C–N du groupement formiate. La distance C-O est de 1,27 Å, l'angle de liaison est 124°. Chaque atome de Na est entouré de 6 oxygènes qui sont à une distance d'environ 2,44 Å.

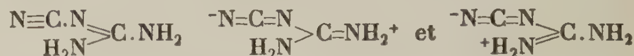
Structure cristalline du chloranile; CHORGHADE S. L. *Z. Kristal*, 1939, **101**, 418-424). — Etude radiographique.

Structure cristalline de l'acide succinique; VERWEEL H. J. MAC GILLAVRY C. H. (*Z. Kristal*, 1939, **102**, 60-70).

Propriétés optiques de l'acide sulfamique; BRYANT W. M. D. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2554). — L'acide sulfamique $SO_3H.NH_2$, cristallise en bipyramides orthorhombiques dont les constantes cristallographiques ont été déterminées ; $n^{25}_{\alpha} = 1{,}553$, $n^{35}_{\beta} = 1{,}563$, $n^{25}_{\gamma} = 1{,}568$. La 2e variété d'acide sulfamique de Fock (*Z. Krist.*, 1888, **14**, 531) n'a pu être reproduite.

Détermination du groupe spatial du trinitro 1, 3, 5, benzène cristallisé; CHORGHADE S. L. (*Z. Kristal*, 1939, **101**, 376-382). — Etude cristallographique des perchlorates des trois bases: diméthylamine 1-hydroxy-6-dihydrocarvone (base I), hydroxy-1-diméthylamino-6-dihydrocarvone (base II). diméthylamino 6-carvone (base III).

Structure cristalline de la dicyandiamide; HUGUES E. W. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1258-1267). — Les diagrammes de rayons X de cristal tournant de la dicyandiamide permettent de lui attribuer une maille monoclinique ayant les dimensions suivantes: $a = 15{,}00$ Å, $b = 4{,}44$ Å, $c = 13{,}12$ Å et $\beta = 115°20'$. Le groupe spatial est $C2/c$ et il y a 8 molécules de $C_2N_4H_4$ par maille. On donne les positions des atomes; il semble qu'il y ait coexistence des structures suivantes :



Les molécules sont entassées de telle sorte que les liaisons hydrogène prédominent. Discussion des propriétés de ce corps en rapport avec sa structure.

Anisotropie magnétique de $SeO_4Cu.5OH_2$; MEEKHERJI A., TIN M. T. (*Z. Kristal*, 1939, **101**, 412-417). — Détermination des constantes de l'ellipsoide magnétique et des susceptibilités.

Etude magnétique de la braunite, $SiO_3Mn.3O_3Mn_2$; KRISHNAN K. S. et BANERJEE S. (*Z. Kristal*, 1939, **101**, 507-511) — Détermination de la susceptibilité en fonction de la température.

Morphologie des pigments. VII. Etude du minium; IWANTCHEWA E. (*J. Chim. Génér.* [*russe*]), 1937, **7**, 2513). — L'étude radiographique de divers échantillons de minium (aussi bien industriels, que préparés au laboratoire) a montré que tous ces échantillons donnent le même rœntgénogramme et possèdent tous une structure cristalline. Le système cristallin a pu être déterminé par la méthode de Hell-Davy. La méthode rœntgénographique s'est montrée comme peu sensible pour la recherche des différentes formes du litharge, ainsi que pour la recherche du minium dans la litharge et inversement.

CINÉTIQUE ET ÉQUILIBRES CHIMIQUES. THERMOCHIMIE

Détermination de l'évolution thermique des réactions à température élevée et haute pression; LÉOPOLD A. (*C. R.*, 1940, **210**, 672-674). — L'évolution thermique globale des réactions d'hydrogénation à volume constant, à température élevéc et sous haute pression, se représente par une courbe quantité de chaleur-temps avec enregistrement séparé des dégagements ou absorptions de calories relatives à toutes les transformations. La connaissance des zones de réaction, parties du diagramme thermique représentant deux évolutions consécutives, formant une oscillation thermique, permet de déterminer les réactions qui correspondent à toute évolution. L'auteur donne comme exemple les deux courbes thermiques correspondant à l'hydrogénation dégradante de la tétraline en autoclave. La méthode se prête à l'étude des facteurs de réaction. parois, catalyseurs, masses poreuses utilisées comme revêtement ou comme support, pression.

Méthode de détermination expérimentale de la vitesse de dissociation du soufre gazeux; REINHOLD H., SCHMIDT A. (*Z. Elektrochemie*, 1939, **45**, 706).

Cinétique de la dissociation thermique de CO_3Cu; HUTTIG G. F. et KAPPEL M. (*Z. angew. Chem.*, 1940, **53**, 57-59). — On détermine le degré de dissociation en fonction du temps, de la température entre 630 et 700°, et aussi de la position de la couche de la masse chauffée, par dosage du CO_2 dans le produit non dissocié. On a déterminé l'ordre de la réaction à la surface (n : 1) et dans les couches plus profondes $0 < n < 1$ à 630, 670 et 700° et on a calculé les constantes de vitesse.

Cinétique de l'échange d'isotopes entre le gaz carbonique, l'ion bicarbonate, l'ion carbonate et l'eau; MILLS G. A. et UREY H. C. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1019-1026). — Etude de la vitesse d'échange du carbone entre CO_2 et CO_3H^-. On a déterminé des constantes approchées de vitesse; les valeurs obtenues

coïncident avec celles qui ont été trouvées par étude de la vitesse d'hydratation de CO_2. L'étude de la vitesse d'échange de l'oxygène entre CO_2, CO_3H^-, OH_2 montre que l'échange entre CO_2 et OH_2 est dû seulement à une hydratation réversible et n'est pas modifié par l'addition de sels ou d'acides ; la constante de vitesse à 0° concorde avec celle qui a été récemment trouvée par Roughton et Booth et elle est inférieure de 25 0/0 à celle que l'on trouve en solution tampon ; à température plus élevée, la vitesse est notablement inférieure à ce que l'on pensait jusqu'ici. Entre 0 et 25°, l'énergie d'activation moyenne est de 16800 ± 400 calories. Lorsque le p_H est inférieur à 8, l'échange d'oxygène pour CO_3H^- a lieu par formation réversible de CO_2 due à une hydratation simple ; la vitesse n'est pas modifiée par addition de ClK ou ClNa et elle est augmentée en présence d'un tampon phosphate. L'ion CO_3^{--} échange lentement son oxygène avec OH_2 ; la vitesse est supérieure à une simple hydratation quand CO_2 est présent. Cette augmentation est due probablement à la réaction de CO_2 avec OH^-. Mais une grande concentration en ion OH^- retarde l'échange lorsque de très petites concentrations seulement de CO_2 sont présentes.

Echange des ions hydrogène entre l'hydrogène sulfuré et le méthanol ; Geib K. H. (*Z. Elektrochemie*, 1939, **25**, 648-658). — On détermine les vitesses des réactions d'échange : $CH_3OD + SH_2$ et $CH_3OH + SD_2$ en fonction de la température.

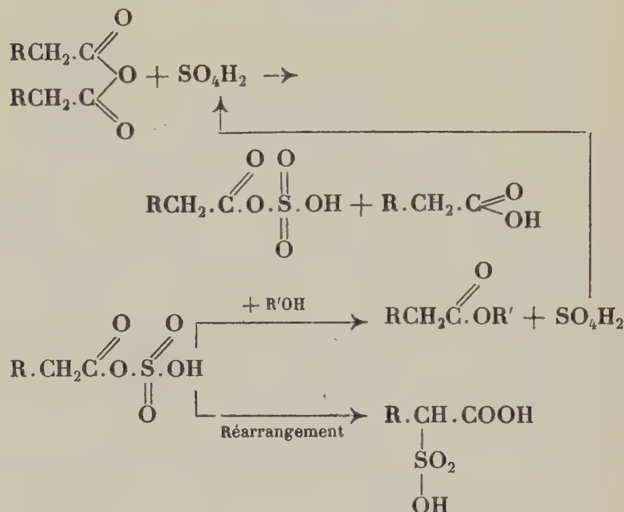
Cinétique de la neutralisation ; Kilpatrick M (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1094-1096). — L'auteur reprend les données du travail de Lewis et Seaborg (*Ibid.*, 1939, **61**, 1894) sur la vitesse de décoloration de l'ion trinitrophénylméthyle bleu dans les solutions acides. Il considère que la neutralisation de cet ion est une réaction catalysée par les acides et leur interprétation est en accord avec les expériences de cinétique.

L'estérification d'acides aliphatiques catalysée par les acides ; Smith H. A. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1136-1140). — Cinétique de l'estérification catalysée par H^+ des acides organiques suivants : β-méthylvalérique, triméthylacétique, diéthylacétique, dipropylacétique, dibutylacétique et di-isobutylacétique. La vitesse d'estérification de l'acide β-méthylvalérique est comparable à celle de l'acide isovalérique. L'acide triméthylacétique s'estérifie lentement et a une énergie d'activation plus grande que celle des acides normaux. Les quatre autres acides s'estérifient très lentement et on une très grande énergie d'activation. Discussion générale sur le rôle de la position des substituants alcoylés par rapport au groupement acide.

Equilibre dans une réaction d'estérification avec l'acide perchlorique comme catalyseur ; Trimble H. M. et Richardson E. L. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1018-1019). — Etude de l'estérification de l'éthanol par l'acide acétique à 30° C en présence de ClO_4H comme catalyseur pour des concentrations de cet acide atteignant 25,79 mol. 0/0. Les variations de la constante d'équilibre de la réaction avec la concentration de ClO_4H ne peuvent être expliquées par une combinaison de celui-ci avec une partie de OH_2 formée comme l'ont suggéré Jones et Lapworth (*J. Chem. Soc.*, 1911, **99**, 1429).

L'inversion du saccharose ; Heidt L. J. et Purves C. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1006-1009). — Détermination des vitesses d'inversion du sucre d'après la vitesse de formation des sucres réducteurs. Comparaison des résultats avec ceux que donne la méthode dilatométrique pour les mêmes températures (0 et 10° C) et les mêmes concentrations en saccharose et ClH. On a trouvé la valeur 25,9 kcal. pour l'énergie d'activation correspondant à l'inversion, celle-ci varie peu entre 0 et 30°. Les logarithmes des constantes de vitesse varient linéairement avec la concentration de ClH entre 0,1 et 4,4 *N*.

Les vitesses de formation des acides sulfoaliphatiques ; Murray T. E. Jr et Kenyon W. O. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1230-1233). — Etude de la vitesse de formation des acides sulfoaliphatiques par action de SO_4H_2 sur les anhydrides d'acides gras à 40° ; cas des anhydrides de CH_3CO_2H, $C_2H_5CO_2H$, $C_3H_8CO_2Hn$. La vitesse de disparition de l'ion SO_4^{--} a lieu suivant une réaction de premier ordre et est liée à la concentration en anhydride aliphatique. On discute le mécanisme et on propose finalement la suite des réactions suivantes :



Conditions de surface des halogénures d'argent et vitesse de réaction. II. Réduction du chlorure d'argent granuleux ; James T. H. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1649-1654). — Etude cinétique et microscopique de la réduction par l'hydroxylamine de précipités granuleux de ClAg. L'exposition à la lumière d'un précipité de ClAg pur augmente considérablement la vitesse de réduction par l'hydroxylamine. La réaction commence par points à la surface de l'halogénure et le nombre des centres actifs dépend considérablement de l'histoire antérieure du précipité. Le coefficient de température du premier stade de la réaction entre ClAg non exposé et l'hydroxylamine est variable, mais est plus grande que le coefficient de réduction des précipités granuleux. SO_4Cu catalyse la réduction des ions Ag^+ de la solution, mais sa présence change le caractère de la réaction entre ClAg et l'hydroxylamine. — **III. Réduction du chlorure d'argent par l'hydrazine ;** Id. (*Ibid.*, 1654-1658). — Etude cinétique de la réduction par l'hydrazine de ClAg précipité d'après la réaction :



$$4\,Ag^+ + N_2H_4 \rightarrow 4\,Ag + N_2 + 4\,H^+$$

On suit la réaction d'après le dégagement de N_2. Etude dans le cas de solutions contenant SO_3Na_2 (telles qu'on les utilise en photographie) de l'addition de Au et Ag colloïdaux, de gélatine, de SO_4Cu. Comparaison avec les résultats correspondants obtenus avec NH_2OH.

Théorie du développement de la détonation dans les gaz ; Stcholkine A. I. (*C. R. Moscou*, 1939,

23, 636-640). — Etude de la propagation de la flamme provoquée par une étincelle électrique dans les mélanges $C_5H_{12} + 8\,O_2 + 3\,N_2$, $H_2 + \text{air}$, $H_2 + O_2$, $C_2H_2 + \text{air}$; $CO + O_2$, $CH_4 + O_2$, par des mesures de pression de concentration et de viscosité.

Transmission de la détonation des gaz aux explosifs ; Khariton J. B., Rdultovskaya E. V. (*C. R. Moscou*, 1939, **23**, 530-531). — Etude de la transmission d'une détonation provenant d'un mélange stœchiométrique $2H_2 + O_2$ à la nitroglycérine et au nitrate de méthyle.

Mécanisme de la luminescence des phosphores cristallins : Moglich F. (*Z. angew. Chem.*, 1940, **53**, 54-56). — On interprète les mécanismes des phénomènes de fluorescence et de phosphorescence des corps cristallisés à l'aide des théories de mécanique quantique. On a analysé des spectres d'absorption et d'émission de corps luminescents et établi la structure électronique de certains phosphores.

Isomérie cis-trans dans les groupes octaédriques ; Powel H. M. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1106-1108). — Les proportions dans lesquelles les groupes isomères cis et trans de formules MA_2B_4, MA_3B_3 et MA_4B_2 peuvent être amenés à réagir de la même façon sont discutées géométriquement et on propose une réaction ramifiée d'un type spécial, permettant une interprétation partielle de P dans l'expression $k = PZe^{-E/RT}$. La méthode est seulement applicable aux réactions dans lesquelles A et B sont des groupes d'un type tel que les liaisons octaédriques de l'atome métallique M ne sont pas brisées et la réaction consiste en addition ou soustraction d'un groupe distinct de M dans un complexe MA_nB_{6-n}. Les faits relatifs aux ferrocyanures alkylés et aux cobalticyanures sont en accord avec cette hypothèse.

Variations des chaleurs d'activation de la phase Au-Cu lors des transitions ordre-désordre ; Schneider A. (*Z. Eleckrochemie*, 1939, **45**, 728-731). — On a décomposé catalytiquement des vapeurs d'acide formique en présence d'un alliage à 59,7 0/0 de Au et 50,3 0/0 de Cu. La détermination de l'énergie d'activation en fonction de l'état du catalyseur, révèle l'existence de deux états métastables de celui-ci, respectivement entre 250 et 300° et entre 385 et 415°.

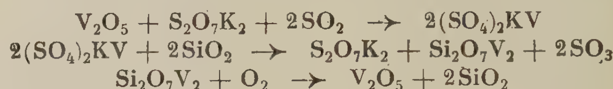
Sur les catalyseurs au platine ; Rubinstein A. M. (*C. R. Moscou*, 1939, **23**, 57-60). — Influence du mode de préparation sur la structure et la dispersion du catalyseur.

Etudes catalytiques sur les alliages ; V. Hydrogénation catalytique de l'éthylène sur l'alliage Cu-Ni ; Rienacher G. et Bommer E. A. (*Z. anorg. Chem.* 1939, **242**, 302-312). — Etude de la variation de la vitesse d'hydrogénation en fonction de la teneur en nickel de l'alliage utilisé comme catalyseur.

Adsorption chimique des gaz par les catalyseurs au fer pour la synthèse de l'ammoniac ; Brunauer S. et Emmett P. H. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1732-1746).

Etats intermédiaires dans les transformations polymorphes et effet catalytique des gaz étrangers sur ces processus ; Huttig G. F. (*Z. angew. Chem.*, 1940, **53**, 35-39). — On analyse aux rayons X les alumines et les oxydes de titane résultant de la calcination d'hydrates de ces deux composés dans l'air et dans ClH à des températures comprises entre 750 et 1000° ; on étudie simultanément la solubilité des alumines résultantes dans ClN 4 *N* et des oxydes de titane préparés dans SO_4H_2 17 *N*. On a déterminé d'autre part la solubilité de O_3Al_2 chauffée à 850° dans un courant de NO_2, CO_2. N_2, SO_2. NH_3, Cl_2, OH_2, BrH et ClH.

Nouveau mécanisme de l'action d'un catalyseur pentoxyde de vanadium-silice-pyrosulfate alcalin dans l'oxydation de l'anhydride sulfureux ; Frazer J. H. et Kirkpatrick W. J. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1659-1660). — Les auteurs examinent le rôle de chacun des éléments constituants le catalyseur ; ils renoncent à l'hypothèse d'un composé intermédiaire de V^{IV+} et admettent la formation d'un dérivé de V^{III+}. Selon eux, le mécanisme de la réaction d'oxydation de SO_2 en présence de catalyseur serait :



$$V_2O_5 + S_2O_7K_2 + 2SO_2 \rightarrow 2(SO_4)_2KV$$
$$2(SO_4)_2KV + 2SiO_2 \rightarrow S_2O_7K_2 + Si_2O_7V_2 + 2SO_3$$
$$Si_2O_7V_2 + O_2 \rightarrow V_2O_5 + 2SiO_2$$

Échange de l'hydrogène et du deutérium entre la nitramide et l'eau ; La Mer V. K. et Hochberg S. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2552-2553). — On montre que dans une dissolution de protonitramide dans $OH_2 + OD_2$, il y a échange des deux H avec D, pour former $D_2N_2O_2$, avant que la décomposition se produise.

Equilibres gazeux. $C_2 \rightleftarrows 2\,C$, $S_2 \rightleftarrows 2\,S$ $Se_2 \rightleftarrows 2\,Se$ et $Te_2 \leftrightarrows 2\,Te$; Zeise H. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 38-31). — Calculs thermodynamiques des constantes d'équilibre et des degrés de dissociation pour $p = 1$ atm. à partir des données spectroscopiques les plus récentes pour les intervalles : 2000 à 6000° pour C, 298,1 à 3000° pour S et 1000 à 2500° pour Se et Te.

Chaleur de formation du sesquioxyde de chrome ; Roth W. A. et Wolf U. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 45-46). — A 21° et sous pression constante on trouve 268,9 kcal ± 0,6. On en déduit pour la réaction $2CrO_3 = Cr_2O_3 + 1{,}5\,O_2$ un effet thermique égal à 137,1 ± 0,4 kcal.

Chaleur de formation de sesquioxydes d'aluminium et de lanthane ; Roth W. A., Wolf U. et Fritz O. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 42-45). — On trouve respectivement pour les chaleurs de formation de O_3Al_2 et de O_3La_2 : 402,9 ± 0,3 kcal et 539 ± 4 kcal à 22° et sous pression constante. On en déduit une chaleur de formation du carbure d'aluminium égale à 50 ± 3 kcal.

Energie superficielle de l'oxyde de cadmium ; chaleur de formation de l'hydroxyde de cadmium ; Fricke R. et Blaschke F. (*Z. Elektrochemie*, 1940. **46**, 46-49). — On détermine la quantité de chaleur dégagée dans la réaction $OCd + OH_2 = (HO)_2Cd$ suivant la température d'activation de OCd (de 350 à 800° à partir) des mesures de chaleurs de dissolution de OCd (350°), de OCd (800°) et de $(HO)_2Cd$, dans un mélange d'acides fluorhydrique chlorhydrique et phosphorique à 45°. On mesure par radiographie les diamètres moyens des particules de OCd (350°) et de OCd (800°) et on évalue l'énergie superficielle de OCd à 500 ergs/cm².

Chaleur de formation du sulfure de manganèse vert et du chlorure de manganèse anhydre ; Kenneker A. Biltz W. (*Z. anorg. Chem.*, 1939, **242**, 224-228). — On utilise la méthode de Biltz-Hovorest et on confirme les résultats de Thomson.

Sur la calorimétrie des alliages aux températures élevées ; Kubaschewski O. Walter A. (*Z.

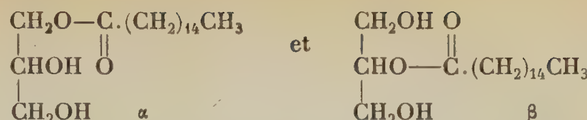
Elektrochemie, 1939, **45**, 732-740). — Mesure des chaleurs de formation d'alliages Ca-Bi, Ca-Sb, Cu-Tl, Mg-Sb et Mg-Sn de compositions diverses et à des températures comprises entre 600 et 650°.

Chaleurs de formation et états ordonnés dans le système Au-Cu; WEIBKE F. QUADT U. F. (*Z. Elektrochemie*, 1939, **45**, 715-726. — On a déterminé les F. E. M. des piles Au-Cu; eutectique ClLi-ClK (ou ClLi-ClRb) avec traces ClCu-Cu, en fonction de la température (320-550°) ainsi que la composition des divers alliages. On démontre expérimentalement l'existence des composés AuCu- $AuCu_3$ et Au_2Cu_3 stables au-dessous de 425°.

Thermochimie des alliages; WEIBKE. (*Z. angew. Chem.*, 1940, **53**, 74-80). — Exposé des méthodes calorimétriques, thermométriques et électrométriques de détermination des chaleurs de formation des alliages. On donne les résultats de mesures calorimétriques relatives aux systèmes : Ca-Bi, Ca-Sb, Ca-Tl, Ca-Pb Hg-Sb et Mg-Sn et des mesures électrométriques relatives à Au-Sb et Ag-Sb.

Données thermiques. XII. Les chaleurs de combustion de l'urée et du carbonate de guanidine et leur énergie libre étalon de formation; HUFFMAN H. M. ((*J. Amer. Chem. Soc.*. 1940, **62**, 1009-1011). — Emploi de la méthode calorimétrique décrite antérieurement (*Ibid.*, 1935, **57**, 41 et 1734). Les auteurs déterminent les chaleurs de combustion isothermes de l'urée et du carbonate de guanidine et calculent ensuite les énergies libres : ΔF° à 298,1°K est égale à $-47,21 \pm 0,18$ pour l'urée et $-144,34 \pm 0,45$ pour le carbonate de guanidine. Vérification pour l'urée de la 3e loi de la thermodynamique.

α et β monopalmitines, leur chaleur de combustion et leur chaleur spécifique à 25°; CLARKE T. H. et STEGEMAN G. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1815-1817). — L'α et le β monopalmitines ont respectivement pour formules :



En solution la forme β a une tendance marquée à se transformer en forme α. La méthode de combustion employée a été décrite antérieurement (*Ibid.*, 1939, **61**, 1726); elle a fourni les valeurs suivantes pour les chaleurs de combustion (sous 1 atmosphère et à 25°) de l'α et de la β monopalmitines : $2778,78 \pm 0,36$ et $2788,30 \pm 67$ k.-cal./mol. La différence entre les chaleurs de formation ou la chaleur de passage de la forme β à la forme α, $-9,52$ k.-cal./mol. est en accord avec le comportement chimique des isomères, mais est plus élevée qu'on pouvait le supposer. On a déterminé les densités approchées et les chaleurs spécifiques approchées à 25° des 2 monoglycérides.

Nouvelle méthode pour calculer les chaleurs de combustion et son application aux mélanges de vapeur d'eau, de vapeurs d'alcool et d'oxygène; ZEISE H. (*Z. Elektrochemie*, 1939, **45**, 893).

Etude thermodynamique de l'heptane n et du triméthyl-2.2.4-pentane; détermination des capacités calorifiques, des chaleurs de fusion, de vaporisation et des entropies; PITZER K. S. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1224-1227). — Etude du comportement thermique de l'heptane *n* et du triméthyl-2.2.4-pentane entre 15 et 423° K; on donne pour cet intervalle les capacités calorifiques du carbure solide, liquide ou gazeux. On a obtenu les valeurs suivantes :

	Chaleur de fusion cal./mol.	Chaleur de vaporisation cal./mol.	Entropie du liquide à 298,1°k	Entropie du gaz au P. Eb.
Heptane *n*	$3355,8 \pm 4$	7660 ± 20	$78,60 \pm 0,2$	$111,77 \pm 0,3$
Triméthyl,2,2,4-pentane	$2201,6 \pm 2$	7410 ± 20	$78,40 \pm 0,2$	$112,05 \pm 0,3$

Discussion des valeurs des entropies d'après la valeur théorique calculée par méthode statistique.

PHOTOCHIMIE. PHOTOGRAPHIE

Etudes photochimiques. XXX. La fluorescence du diacétyle. Quelques considérations générales concernant l'étude de la fluorescence; HENRIQUES F. C. JR et NOYES W. A. JR (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1038-1043). — Lorsqu'on éclaire le diacétyle par $\lambda = 3130$ et 2537 Å, il n'émet pas de fluorescence appréciable. On a étudié la fluorescence du diacétyle provoquée par la radiation 3650 Å en fonction de la pression (4 à 50 mm.), de la température (15 à 60° C) et de l'intensité d'éclairement. Lorsque la pression du diacétyle augmente, le rendement quantique augmente; il est indépendant de l'intensité de la lumière incidente. L'addition d'acétone provoque une augmentation de la fluorescence, mais lorsqu'il s'agit de pressions partielles d'acétone très élevées, il y a plutôt une diminution apparente de la fluorescence. L'effet de température indique une énergie d'activation d'environ 1200 calories pour le processus de diminution de la fluorescence. Les auteurs supposent que l'état d'excitation dû à l'absorption de la lumière ne peut manifester de fluorescence, mais qu'il se transforme en d'autres états d'excitation qui présentent de la fluorescence par suite des chocs; il semblerait qu'on puisse admettre au moins trois états supérieurs d'excitation.

Catalyses photochimiques; CALCAGNI G. (*Ann. Chim. App.*, 1940, **30**, 153-156). — En présence des oxydes suivants : O_2Mn, O_3Al_2, O_3Fe_2, O_3Cr_2, TiO_2, SiO_2, la lumière catalyse la décomposition de la cyanamide calcique et l'oxydation de l'ammoniaque en acides nitreux et nitrique.

SOLUTIONS. MÉLANGES LIQUIDES

La pression partielle de l'acide chlorhydrique dans ses solutions dans l'o-nitrotoluène, le m-nitrotoluène et l'hexane *n* à 25°; O'BRIEN S. J. et KENNY C. L. ((*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1189-1192). — On utilise l'appareil et la méthode décrits précédemment (*Ibid.*, 1937, **59**, 1712 et 1939, **61**, 2504) pour déterminer la pression partielle de ClH à 25° dans ses solutions dans $C_6H_5NO_2$ *o* et *m* et dans l'hexane *n* pour des concentrations comprises respectivement entre 0,023 et 0,259, 0,012 et 0,139, 0,004 et 0,02*m*. On compare les résultats obtenus dans ces solvants avec ceux que donnent les spectres infra-rouges de ClH dans divers solvants du point de vue de la basicité de ces solvants. Dans les solutions de nitrotoluène, ClH suit la loi de Henry et présente des écarts négatifs avec la loi de Raoult. Les résultats obtenus avec ces solutions sont interprétés en supposant une réaction entre corps dissous et solvant. Les solutions dans l'hexane, fournissent des résultats en

accord avec la loi de Henry et des écarts positifs avec la loi de Raoult.

Volumes moléculaires apparent et partiel du chlorure de sodium et de l'acide chlorhydrique dans leurs solutions mélangées; WIRTH H. E. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1128-1134). — Détermination, par une méthode décrite antérieurement (*Ibid.*, 1937, **59**, 2549), des volumes moléculaires apparent et partiel de ClNa et de ClH dans OH_2 et dans le mélange de leurs solutions. On constate que les volumes moléculaires partiels de ClNa diminuent, pour une force ionique totale constante, par addition de ClH; la diminution est une fonction linéaire de la concentration en acide à force ionique constante. Les volumes partiels moléculaires de ClH augmentent, par addition de ClNa. On a déterminé les volumes partiels moléculaires de OH_2 dans le mélange des solutions : pour une concentration donnée, ils sont plus grands dans les solutions de ClH pur que dans les solutions de ClNa pur. On interprète les résultats par une modification de structure de l'eau en présence des ions en solution.

Points de fusion et valeurs des solubilités pour le système anhydride hypochloreux-eau; SECOY C. H. et CADY G. H. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1036-1038). — Etude des P. F. de solutions aqueuses de Cl_2O pour des concentrations comprises entre 2,7 et 20,7 0/0 de Cl_2O et détermination de la solubilité de Cl_2O dans OH_2 236,8 et 263,8°K et la solubilité de OH_2 dans Cl_2O. Ces deux corps constituent un couple de liquides partiellement miscibles. La phase solide formée dans les solutions de concentration en Cl_2O supérieure à 11,7 mol. 0/0, a pour composition ClOH, $2OH_2$.

Comportement du soufre dans le naphtalène fondu; ESDAKOFF V. (*J. Chim. Génér.* [*russe*], 1937, **7**, 2704-2709). — L'étude cryoscopique du comportement du soufre en solution dans le naphtalène fondu, a montré que les solutions diluées contiennent le soufre à l'état de S_2 analogue à O_2. La molécule S_2 doit être considérée comme une microdynade du 1er ordre, qui sert pour la formation de toutes les autres molécules du soufre existantes dans les solutions. et, peut-être, aussi dans les cristaux. Les solutions de S dans le naphtalène sont incolores.

La solubilité du tétrafluorure de silicium dans les solvants organiques; propriétés de ces solutions; TARBUTTON G., EGAN E. P. et FRARY S. G. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2555-2556). — La solubilité de F_4Si dans les alcools monovalents diminue quand le nombre de C augmente, et pour un même nombre de C elle augmente avec le nombre des OH. Les composés contenant des groupes CO, CO_2H, et éther sont de très bons solvants de F_4Si. Ce dernier est faiblement soluble dans C_6H_6, le trichloréthylène, et insoluble dans Cl_4C à la température ordinaire. Il paraît se former une combinaison de SiF_4 avec $6C_2H_5OH$.

Solubilité et rotation moléculaire de certains benzènes tétra-, penta- et hexasubstitués; SMYTH C. P. et LEWIS G. L. (*J. amer Chem. Soc.*, 1940, **62**, 949-952). — On a déterminé les solubilités dans C_6H_6 à 8,77, 19,92, 29,93 et 41,88° C de l'hexachlorobenzène, de l'hexaméthylbenzène, du triméthyl-1,3,5-trichloro-2,4,6-benzène, du triméthyl-1,2,5-trichloro-3,4,6-benzène, du pentachlorotoluène, du tétrachloro-*o*-xylène, du tétra-méthyl-1,2,3,4-dichloro-5,6-benzène, du pentaméthylchlorobenzène, du pentachlorobenzène, du dichloro-4,5-*o*-xylène, de l'éthylpentachlorobenzène, du trichloro-3,4,5-*o*-xylène. Les solubilités sont approximativement idéales et sont indépendantes des moments dipolaires des molécules. On a calculé les chaleurs et les entropies de fusion d'après les pentes des courbes de solubilité. On constate que les solubilités et les eutropies de pression tendent à être basses et les points de fusion élevés quand les molécules possèdent la liberté de rotation dans le solide, ce qui est en accord avec la relation observée précédemment entre la rotation moléculaire dans le solide et le P. F.

Sur la tensioactivité. V. Tensioactivité et pression osmotique dans les sels inorganiques; GIACALONE A. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1940, **70**, 274-283). — Parmi les substances qui élèvent la tension superficielle de l'eau, on a pris en considération les sels minéraux et en particulier les chlorures. On a constaté que : 1° La tension superficielle des solutions équivalentes de chlorures est d'une façon générale à peu près égale; 2° la déviation à l'abaissement moléculaire théorique croît, au delà d'une certaine concentration, lorsque celle-ci augmente. Une telle déviation, en fonction de la concentration, due à chaque espèce de sel, est d'autant plus grande que la valence du cathion est plus élevée. Les sels formés de cathions de même valence ont un comportement cryoscopique identique; 3° en comparant les résultats se rapportant aux deux séries de phénomènes on observe, en général, que les sels qui produisent l'élévation la plus grande de la tension superficielle de l'eau sont aussi ceux pour lesquels on observe une déviation maximum (augmentation) à l'abaissement cryoscopique théorique, toujours en fonction de la concentration; 4° la déviation à l'abaissement cryoscopique moléculaire théorique est, pour certaines concentrations, proportionnelle à la concentration moléculaire. La déviation à l'abaissement totale théorique est à cause de cela, à peu près proportionnelle au carré de la concentration moléculaire.

Contribution expérimentale à la thermodynamique des solutions de composés à poids moléculaires élevés; SCHULTZ G. V. (*Z. Elektrochemie*, 1939, **45**, 652-658). — Détermination des écarts que présentent des solutions de polystirol et de nitrocelluloses par rapport à une solution idéale, en fonction de la concentration et du poids moléculaire du corps dissous. On interprète les résultats en se basant sur une action énergique entre les composants de la solution.

L'eau dans les solutions non aqueuses; OSTERHOUT W. J., MURRAY J. W. V. (*Science*, 1939, **90**, 397-398). — On ajoute des quantités croissantes d'acide trichloracétique au système gaïacol-eau en équilibre et en détermine en fonction de cette addition l'activité de l'eau dans le mélange.

Séparation des mélanges liquides à l'aide du procédé de Clusius-Kersching; (*Z. Elecktrochemie*, 1939, **45**, 562-663). — Etude de la séparation d'un mélange C_4H_{14} 50 0/0 et Cl_4C 50 0/0 et de la sédimentation de ClNa et SO_4Zn dans l'eau en fonction du temps.

Etude de l'équilibre dans le système pipéridine-phénol-eau; MERZLINE R. (*J. Chim. Génér.* [*russe*]), 1938, **7**, 2490-2494). — L'auteur a étudié l'équilibre entre les deux phases liquides du système pipéridine-phénol-eau et a trouvé que ce système possède un point critique triple. L'auteur suppose dans ce système soit l'existence de combinaisons chimiques instables entre la pipéridine et le phénol, soit celle de composé du type berthollésique.

ÉLECTROCHIMIE

La force de l'acide carbonique. La vitesse de réaction du gaz carbonique avec l'eau et l'ion hydroxyle; OLSON A. R. et YOULE P. V. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1027-1028). — Le rôle catalytique de CO_3H^- dans certaines reactions (hydrolyse de la β-butyrolactone) confirme que la première constante d'ionisation de CO_3H_2 doit être d'environ 2×10^{-4}. D'après la vitesse de la réaction $CO_2 + OH_2 = CO_3H_2$ à différentes températures, la chaleur d'activation doit être d'environ 19 kcal./mol. Pour la réaction $CO_2 + OH^- = CO_3H^-$, la chaleur d'activation est d'environ 10 à 13 kcal/mol.

Constante de dissociation de l'acide azothydrique; QUINTIN M. (*C. R.*, 1940, **210**, 625-627). — N_3H a été préparé par action de SO_4H_2 sur une solution d'azoture de Na et les solutions, très stables lorsqu'elles sont conservées à l'obscurité et en vase clos, ont été dosées gravimétriquement, volumétriquement et électrométriquement. La constante vraie d'équilibre de l'acide a été obtenue en déterminant électrométriquement les courbes de titrage à différentes forces ioniques, par addition de quantités différentes de ClK à des solutions d'acide. On trouve $K = 2{,}8 . 10^{-5}$, valeur nettement supérieure à celle de l'acide acétique.

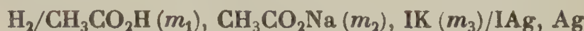
Interdépendance de la conductance et de la force du champ. II. Bromure de tétrabutylammonium dans l'éther diphénylique à 50°; MEAD D. J. et FUOSS R. M. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1720-1723). — On a mesuré la conductance du bromure de tétrabutylammonium dans l'éther diphénylique à 50° C pour de faibles voltages et pour une série de concentrations comprises entre 10^{-6} et 10^{-3} *N*. On a mesuré les conductances pour 60, 600 et 1000 cycles pour des champs de force atteignant 20 kV/cm pour des concentrations comprises entre 0,5 et $5{,}0 \times 10^{-4} N$. Pour les basses fréquences, l'effet Wien est en accord avec la théorie d'Onsager. Quand le temps de relaxation de Langevin devient comparable à la période du champ, on voit apparaître une dispersion de l'effet Wien.

Conductibilité des solutions de quelques électrolytes dans l'eau lourde; INDOVINA R. (*Ann. Chim. App.*, 1940, **30**, 54-61). — Détermination de la conductibilité équivalente de solutions de ClH dans des mélanges de OH_2-OD_2. Les résultats obtenus pour diverses concentrations de ClH montrent que les valeurs de la conductibilité équivalente ne varient pas linéairement avec la composition isotopique de l'eau. On observe un écart maximum à la relation linéaire pour une teneur en OD_2 de 40 0/0. Les conductibilités équivalentes de solutions *n*/100 de ClH, NO_3H, SO_4H_2, Cl_2Ba, NO_3Ba et SO_4Cu ont été déterminées dans des mélanges de OH_2-OD_2. Dans tous les cas, il existe une relation entre les valeurs obtenues et la teneur en OD_2 de la solution. La mobilité des ions $K^{\cdot}$, $NO_3^{\cdot}$, $1/2\,SO_4^{\cdot\cdot}$, $1/2\,Ba^{\cdot\cdot}$ et $1/2\,Cu^{-}$ dans OD_2 a été calculée.

Nombres de transport et potentiels de diffusion des sels fondus; SCHWARZ K. E. (*Z. Elektrochemie*, 1939, **45**, 740-743). — On a étudié les systèmes: $Pb/I_2Pb/Pb$; Pb/I_2Pb + 1 0/0 Cl_2Pb/Pb et Pb/I_2Pb + 1 0/0 IK/Pb; en fonction de la concentration de l'électrolyte.

Electrode d'antimoine; KANKO Y. KNAPBERG L. (*Z. Electrochemie*, 1939, **45**, 760-769). — Détermination de la f. e. m. du système Sb/gaz/H, ClK sat./ClH 0.01 *n*/quinhydrone, en fonction du p_H (entre 8 ; 9 et 9,0), de la température (entre 19 et 25°) et de la composition de la phase gazeuse : air, H_2, O_2, N_2, et mélanges $N_2 + O_2$ titrant de 1,6 à 100 0/0 de O_2.

L'électrode argent-iodure d'argent; GOULD R. K. et VOSBURGH W. C. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1817-1819). — Détermination à 25° C de la f. é. m. de la pile :



$$H_2/CH_3CO_2H\,(m_1),\ CH_3CO_2Na\,(m_2),\ IK\,(m_3)/IAg,\ Ag$$

où les concentrations m_1, m_2, m_3 sont toutes environ 0,01 *m* ou comprises entre 0,004 et 0,005 *m*. La valeur que l'on déduit pour le potentiel de l'électrode Ag-IAg est —0,1519 V. On donne les valeurs du potentiel extrapolées à 10, 15, 20, 30, 35 et 40° C, l'équation suivante s'adaptant bien aux résultats :

$$E_0^t = 0{,}1519 + 0{,}000328\,(t - 25) + 0{,}0000028\,(t - 25)^2$$

Recherches électrochimiques sur le système Ag-Sb; WEIBKE F. et EFINGER I. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 61-69). On a déterminé la f. e. m. de l'élément : $(Sb + Ag)/(ClLi + ClK)\ Cl_3\ Sb/Sb$ dans l'azote en fonction du temps, de la température et de la concentration de Sb dans l'alliage Sb-Ag (2,7 à 34,2 0/0).

Influence d'une résistance extérieure dans le circuit de pile sur les maxima dans les courbes polarographiques courant-voltage; LINGANE J. J. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1665-1669). — L'auteur a vérifié qu'une résistance plus grande du circuit de pile avait pour effet de supprimer le maximum dans les polarogrammes courant-voltage des ions Hg^+. Le maxima correspondant à l'oxygène et aux ions Pb^{++}, Ni^{++}, Zn^{++} sont plus ou moins supprimés par une grande résistance en série avec la pile ; il semble que cet effet soit général. On l'explique par la diminution de la f. é. m. réellement appliquée à travers la pile lors de la chute de chaque goutte de mercure quand une grande résistance extérieure est en série avec la pile.

Recherches polarographiques en milieu non aqueux; SARTORI G. et GIACOMELLO G. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1940, **70**, 178-186). — Etude du potentiel de dépôt du lithium sur l'électrode de Hg de solutions de ClLi dans CH_3OH et dans des mélanges de CH_3OH et OH_2 et de CH_3OH et C_6H_6. Le potentiel de dépôt de Li de solutions dans CH_3OH ayant une activité moyenne égale à 1 est $= E_0$ 1,844 volt par rapport à l'électrode au calomel. Il est inférieur de 0,171 volt au potentiel correspondant dans OH_2. Cette différence reste constante pour toutes les solutions de même activité et correspond à une différence d'énergie libérée, pour le passage de l'ion Li^+ d'une solution alcoolique à une solution aqueuse, de 3943 calories. Cette valeur est très voisine de celle calculée par la formule de Born. Pour le solvant mixte CH_3OH-OH_2, les potentiels de dépôt peuvent se calculer par la règle des mélanges. Pour le solvant mixte CH_3OH-C_6H_6 dans lequel C_6H_6 ne dissout pas l'électrolyte, les variations du potentiel de dépôt ne peuvent pas être expliquées d'une façon simple soit par les phénomènes d'association entre les 2 solvants, soit par la variation de la constante diélectrique, soit enfin par les variations de tension interfaciale entre les 2 solvants et Hg. Cd et Zn se déposent de solutions de ClLi dans CH_3OH. Suivant la formule de Nernst, leurs potentiels de dépôt pour une activité moyenne égale à 1 sont respectivement $E_{0Cd} = 0{,}275$ volt et $E_{0Zn} = 0{,}798$ volt inférieurs respectivement aux potentiels correspondants dans OH_2.

Particularités des courbes courant-tension de solutions de sels d'europium et structure de ces solutions; HOLLECK L. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 69-70). — On a établi les courbes polarographiques et les spectres d'absorption des solutions de Cl_3Eu (0,18, 0,003 et 0,0009 *N*) et de $(NO_3)_3Eu$ (0,3, 0,03 et 0,0006*N*).

Détermination du p_H de l'eau; MC CRUMPF (*Water et water-Eng.*, 1940, **45**, 37-40). — Méthodes électrométriques et colorimétriques. Indicateurs colorés. Influence des sels dissous.

L'électrode de quinhydrone donne-t-elle des valeurs de p_H erronées dans la détermination du p_H des jus de fruits; JARGENSEN H. (*Suomen Kemistilehti*, 1939, **12**, 101).

Polarisation du dégagement électrolytique de l'hydrogène sur des alliages de nickel au fer et au cobalt, dans les solutions alcalines; GRUBE S. CROUTTO U. (*Z. Elektrochemie*, 1939, **45**, 815-820). — On étudie l'effet de la surface et du temps sur la polarisation d'alliages de nickel dans une solution de HOK 6 *n* en fonction de la densité de courant. (0,005 à 0,1 amp./cm²) et on détermine les potentiels des alliages Ni-Fe et Ni-Co en fonction de la densité de courant et de la composition des alliages.

Dépôt électrolytique d'argent dans les solutions d'hyposulfite; WEINER R. (*Z. Elektrochemie*, 1939, **45**, 757-759). — On étudie la qualité du dépôt en fonction de la composition du bain et de la densité de courant.

Construction et fonctionnement d'un électrolyseur à chlore; HEIDER G. (*Z. Elektrochemie*, 1939, **45**, 795-806). — On a étudié l'effet du diaphragme et de la migration des ions OH^- sur la résistance à la diffusion et on a mesuré la vitesse de diffusion entre les liquides cathodique et anodique en fonction de la température (20-60°), de la concentration de HONa (40-160 gr/L et de la concentration en ClNa (5,8 à 87,7 gr/L).

Effets des composés organiques sur le nickelage organique; RAUB E., WITTUM M. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 71-82). — On détermine les courbes de polarisations anodique et cathodique des électrodes en cuivre dans des solutions de $(CN)_3CuNa_2$, à 30°, en fonction de la concentration (de 0,25 à 1.94 *M*) et de la densité de courant (0,1 à 2 amp.).

Migration électrolytique à la surface des métaux; SCHWARZ K.E. (*Z. Elektrochemie*, 1939, **45**, 712-714). — Etude par la méthode photographique de la migration de Po sur un fil d'argent en fonction de la température (300°-350°) du temps, de la tension appliquée (0,1 à 1 V), et du décapage de la surface par NO_3H.

Phénomènes cathodiques dans l'électrolyse des solutions aqueuses de sels ou d'hydroxydes alcalins II.; PIONTELLI R. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1940, **70**, 167-169); voir (*Gazz. Chim. Italiana*, 1939, **69**, 221). — L'auteur discute l'action dépolarisante des processus secondaires éventuels. Il approfondit le rôle joué par les cathions alcalins dans les processus cathodiques.

Etude de l'argenture galvanique à dépôts brillants; WEINER R. (*Z. Elektrochemie*, 1939, **45**, 743-750). — On montre les inconvénients inhérents aux bains à cyanures et la possibilité de l'utilisation des bains à iodures et à hyposulfites. On donne diverses compositions de bains de cyanures additionnées de substances améliorant le dépôt.

Courbes d'électrocapillarité des amalgames très dilués; ERDEY BRUZ T., BAJOR O. (*Z. Elecktrochemie*, 1939, **45**, 707-712). — Déterminations effectuées sur les amalgames de Zn, Cd, Tl, Pb; Sn, Bi et Cu.

Capacité de la couche double d'une électrode de mercure dans une solution diluée d'acide chlorhydrique ou de chlorure de potassium; VORSINA M. A. et FRUMKIN A. N. (*C. R. Moscou*, 1939, **24**, 918-921). — On détermine expérimentalement les courbes capacité-potentiel de Hg en fonction de la concentration de l'électrolyte (1 à 0,001 *N*). On compare les résultats obtenus avec ceux qui peuvent être calculés par la théorie de Stern.

MÉTAUX. ALLIAGES. SOLUTIONS SOLIDES

Phase de l'alliage lithium-plomb $Li_{10}Pb_3$; ROLLIER M. A. et ARROGHINI E. (*Z. Kristal*, 1939, **101**, 470-482). — Analyse chimique et structure complète aux rayons X.

Sur les systèmes binaires contenant du germanium. II. Germanium-arsenic, germanium-antimoine, germanium-bismuth; STÖHR H. et KLEMM W. (*Z. anorg. Chem.*, 1940. **244**, 205-223). — Etablissement des diagrammes d'équilibre des systèmes binaires Ge-As, Ge-Sb Ge-Bi, par l'analyse thermique, par la métallographie et par l'étude aux rayons X des alliages ainsi obtenus. Détermination des densités et des susceptibilités magnétiques Dans le système arsenic-germanium, il existe deux composés définis : As_2Ge et AsGe, donnant lieu chacun à un assez large domaine d'homogénéité. Dans les deux autres systèmes, on a affaire à un eutectique Ge-Sb et Ge-Bi avec très faibles solubilités réciproques de chacun des éléments dans l'autre. Comparaison des divers systèmes binaires formés par les éléments du groupe IV et du groupe V du tableau périodique.

Electrolyse des solutions solides d'oxygène dans le zirconium métallique; DE BOER J. H. et FAST J. D. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 161-167). — Etude de la solubilité de O_2 dans le zirconium sur des préparations qui ont été rendues homogènes par un chauffage prolongé à 1650° dans un vide poussé. Ces préparations ont été examinées aux rayons X. Les résultats obtenus montrent que les constantes du réseau augmentent après l'absorption de O_2. Tandis que la valeur de *a* devient constante pour une teneur de 10 atomes 0/0 de O_2, la valeur de *c* augmente régulièrement avec l'accroissement de la teneur en O_2. Pendant l'absorption de O_2 la densité du métal augmente ce qui, joint à l'accroissement des dimensions de la cellule, montre que les atomes de O_2 absorbés trouvent une place entre les atomes de Zr c'est-à-dire que les atomes de Zr eux-mêmes ne sont pas remplacés par O_2. Aux températures élevées, ces atomes de O_2 sont très mobiles. Sous l'influence d'un champ électrique, on trouve que dans des conditions convenables de température et de différence de potentiel, l'oxygène se meut à travers le réseau du métal comme un ion négatif. Ceci produit une augmentation de la concentration de O_2 à l'extrémité anodique (avec en même temps une augmentation de la résistance électrique) et une diminution de la concentration en O_2 à l'extrémité cathodique.

CHIMIE PHYSIQUE

STRUCTURE DES ATOMES. RADIOACTIVITÉ

Etude de la diffraction des protons d'énergie moyenne par les molécules de vapeurs; Yearian H J. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 24-28). — La diffraction des protons à 15/20 kV par la vapeur de Cl_4C a été examinée avec un arc à bas voltage comme source et par enregistrement photographique. Les principales difficultés rencontrées proviennent de la charge de l'espace par les rayons près de la source ionique, et de la neutralisation des rayons par passage à travers la vapeur. On a déterminé les sections transversales de neutralisation et de réionisation des protons et des ions hydrogène moléculaire dans plusieurs gaz et vapeurs. On trouve que la sensibilité du film photographique diminue lorsque l'émulsion est dégazée mais est accrue de 50 en la traitant par l'huile. En prenant des précautions convenables pour diminuer la dispersion sur fond continu, on obtient des figures de diffraction présentant 3 maxima, dont les mesures sont en bon accord avec les résultats obtenus par diffraction d'électrons.

Mesure de la masse d'un mésoton par choc élastique; Leprince-Ringuet L., Gorodetzky S., Nageotte E. et Richard-Foy R. (*C. R.*, 1940, **211**, 382-385). — Le dépouillement des clichés pris pendant l'hiver 1938-39 et le printemps 1939 sur le rayonnement cosmique dans une grande chambre de Wilson contenant deux petits compteurs d'électrons superposés a fourni la photographie d'un choc, au sein du gaz de la chambre, entre un mésoton rapide et un électron. Le cliché a permis, par l'application des théorèmes fondamentaux de la mécanique et de l'électromagnétique, de calculer la masse M_0 du mésoton en fonction de la masse m_0 de l'électron : le résultat est $M_0 = (240 \pm 20)\ m_0$.

Note sur la création de paires de mesons par les rayons X et sur l'effet de « Bremsstrahlung » de mesons dans le champ nucléaire; Kobayasi M. et Utiyama R. (*Scient. Papers Tokyo*, 1940, **37**, 221-225). — Etude théorique et calculs concernant les éléments suivants : probabilité de la création d'une paire de mésons par la collision de deux photons de très grande énergie, dans le vide, ou par la collision d'un photon de grande énergie avec un noyau atomique — probabilité de la déviation sous un certain angle d'un photon de grande énergie par sa rencontre avec un meson libre, en mouvement ou au repos — probabilité de l'émission d'un photon par le choc d'un meson de très grande énergie avec un noyau atomique — perte d'énergie moyenne du meson par « Bremsstrahlung » lors de ce dernier choc. Les formules établies sont valables tant que l'énergie du photon ou du meson incident ne dépasse pas l'ordre de grandeur de 10^{10} e V. Des formules corrigées sont données, pour certains cas, dans l'hypothèse contraire. (Texte en anglais.)

Note sur la production de mesons par le passage de protons ou neutrons rapides à travers la matière; Kobayasi M. et Satô T. (*Scient. Papers Tokyo*, 1940, **38**, 51-58). — Etude théorique sur la probabilité de production de mesons par des particules lourdes rapides pour des valeurs de l'énergie cinétique des particules incidentes, soit inférieures ou égales à μc^2 (μ = masse du meson), soit très supérieures. Pour toutes les énergies, la probabilité d'émission de mesons par les divers processus considérés est très faible. (Texte en anglais.)

Détermination des distances internucléaires et des énergies de dissociation à partir des constantes de force; Sutherland G. B. B. M. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 161-164). — Dans ce but on examine les conséquences de l'hypothèse selon laquelle l'énergie potentielle d'un di-atome quelconque peut s'exprimer sous la forme $V = -\alpha/r^m + \beta/r^n$. Pour donner une relation de la forme suggérée par Badger et Bauer (*J. Chem. Physics*, 1937, **5**, 839) on est conduit à une relation de la forme $D = (k_e r_e^2)/mn$ entre la constante de force k_e, la distance internucléaire r_e et l'énergie de dissociation D_e. On trouve qu'une telle relation doit exister entre ces grandeurs pour des séries de molécules diatomiques appartenant à la même colonne du tableau périodique, en utilisant une distance internucléaire « effective » de $r_e - d_{ij}$, comme l'a fait Badger, les deux valeurs obtenues pour d_{ij} par deux méthodes, étant en bon accord. Les valeurs obtenues pour le produit mn sont 4 — 6,2 — 6,2 — et 10,8 pour les séries LiH à FH, Li_2 à F_2, Na_2 à Cl_2 et K_2 à Br_2. Pour les hydrures il semble que $-\alpha/r + \beta/r^4$ soit la forme à adopter. On montre aussi que cette fonction conduit à une relation entre la variation de fréquence $\delta\nu$ et celle d'énergie de liaison δD dans la formation d'une liaison hydrogène.

Bombardement de l'azote et de l'oxygène par les protons; Curran S. C. et Strothers J. E. (*Nature*, 1940, **145**, 224). — Mesure de la radioactivité produite dans les réactions de bombardement par les protons des isotopes ^{14}N et ^{16}O :



$$^{14}N + {}^{1}H \rightarrow {}^{15}O + h\nu$$



$$^{16}O + {}^{1}H \rightarrow {}^{17}F + h\nu$$

Les rendements exprimés en positrons par protons sont respectivement $1{,}5 \times 10^{-11}$ et $8{,}0 \times 10^{-12}$ pour des énergies de $0{,}96 \times 10^6$ et $0{,}95 \times 10^6$ volts.

Un nouveau type de désintégration produite par les deutérons; Krishnan R. S. et Banks T. E. (*Nature*, 1940, **145**, 777). — Le bombardement de Cu par les deutérons donne naissance à ^{62}Cu, d'après un nouveau type de désintégration, de la forme (d-d, n) ou (d-p, $2n$). La limite pour la production de ce radio-élément semble se situer à environ 7×10^6 volts, et le rendement croît rapidement entre 8 et 9×10^6 volts. D'autres expériences ont été effectuées qui tendent à prouver que la formation de ^{62}Cu est produite par la réaction (d-p, $2\,n$) plutôt que par la réaction (d-d, n).

Libération de neutrons dans l'explosion nucléaire de l'uranium irradié par des neutrons thermiques; Hagiwara T. (*Rev. Phys. Chem. Japan*, 1939, **13**, 145-150). — Etude des effets séparés dus aux neutrons thermiques seuls dans la libération de neutrons par U_3O_8. On montre un accroissement très net des neutrons secondaires fixés provenant des neutrons thermiques absorbés. La libération des neutrons se produit au moment suivant de très près la division principale du noyau du composé en fragments lourds fortements excités.

Energie des particules β de l'uranium-X_2; Roaf D. (*Nature*, 1940, **145**, 223). — L'énergie du point limite de l'U-X_2, mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre magnétique et d'un compteur de coïncidences, est égale à $2{,}3 \times 10^6$ volts, en désaccord avec la valeur trouvée par la méthode de la chambre de Wilson.

Une méthode photographique d'étude de l'absorption des rayons β par $^{32}_{15}P$; GOVAERTS J. (*Nature*, 1940, **145**, 624). — Il est possible d'étudier l'absorption des rayons β du radiophosphore $^{32}_{15}P$ par Al par une méthode photographique ; une série de plaquettes d'absorption en Al d'épaisseur croissante de 0,1 mm. à 1,06 mm. étant placée entre les solutions de $^{32}_{15}P$ et les pellicules sensibles aux rayons X permet d'établir la courbe d'absorption par comparaison des photographies à l'aide d'un microphotomètre. La courbe obtenue est linéaire entre 0 et 1 mm. de Al, et permet de calculer le coefficient d'absorption de masse $\mu/\rho = 9{,}27 \pm 0{,}11$.

Intégration de volume de dosage pour les radiations X et γ; HAPPEY F. (*Nature*, 1940, **145**, 668-669). — Méthode de calcul de l'intégrale de dosage dans un volume traversé par les rayons X ou γ, basée sur l'absorption d'un angle solide saturé de rayons X provenant d'une source ponctuelle. Les résultats sont exprimés sous une forme utilisable cliniquement pour la thérapeuthique des rayons X. On donne également une méthode graphique pour les rayons X et les rayons γ.

Les spectres d'absorption K du gallium, du germanium, de l'arsenic et du sélénium; influence de l'état chimique ; HULUBEI H. et CAUCHOIS Y. (*C. R.*, 1940, **211**, 316-319). — La note donne sous forme de tableau les résultats de l'étude des spectres d'absorption *K* de Ga, Ge, As et Se éléments et Ge oxyde à 18° C. Les positions des quatre discontinuités *K* sont précisées ; le spectre de l'oxyde, inconnu jusqu'ici, fait ressortir d'importantes différences de structure entre le métal et l'oxyde, et un déplacement de la position même de la discontinuité.

PROPRIÉTÉS DES ATOMES — POIDS ATOMIQUES

Poids atomique du chlore provenant de résidus industriels; DUTOIT P. et YACOUBYAN K. V. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **22**, 805-808). — Les auteurs ont déterminé le poids atomique du chlore provenant d'un vieux bain d'électrolyse (30 ans) de chlorate de potassium et l'ont trouvé identique à celui du chlore ordinaire ; il en est de même pour le chlore d'un vieux bain d'électrolyse de chlorure de sodium fondu. Il semble au contraire que le chlore provenant de la distillation du chlore liquide (appareil en fonctionnement depuis 7 ans) se soit légèrement enrichi en ^{37}Cl, enrichissement de l'ordre de 0,1 0/0 en admettant comme réelle la différence de P. A. trouvée qui est de l'ordre de 0,7/10.000. (Français.)

Séparation des isotopes du chlore par électrolyse ; YACOUBYAN K. V. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **22**, 808-809). — Electrolyse d'une solution concentrée de ClH (*d* 1,19) additionnée d'environ 20 0/0 de ClNa, avec électrodes en charbon Acheson, à une température de 8-12° C et addition au fur et à mesure de l'électrolyse de ClH pour maintenir l'acidité à la valeur d'environ 3 *n*. On électrolyse jusqu'à départ de la moitié du chlore gazeux et on transforme la solution en ClNa, puis ClH et on recommence l'électrolyse. On trouve pour le P.A. du résidu d'électrolyse (6 opérations successives) la valeur 35,480 au lieu de 35,464 : donc il y a eu enrichissement en ^{37}Cl. (Français.)

Séparation des isotopes de l'uranium ; KRASNY-ERGEN W. (*Nature*, 1940, **145**, 742-743). — Description d'un appareil basé sur la méthode de diffusion thermique de Brewer et Bramley en milieu gazeux, permettant d'obtenir de grandes quantités de F_6U enrichi en ^{235}U de plusieurs fois sa teneur naturelle en cet isotope.

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES MOLÉCULES

Théorie de la valence de coordination étendue. II. Configuration des composés du carbone; TSUCHIDA R. (*Rev. Phys. Chem., Japan*, 1939, **13**, 31-41). — La théorie de coordination de Werner est étendue aux composés simples en regardant toutes les liaisons chimiques comme des liaisons de coordination. Le nombre de coordination coïncide avec le nombre de liaisons, et la valence n'a plus aucun rapport avec ce dernier. On explique l'angle anormal de valence dans NH_3 et dans OH_2, et on étudie la configuration de divers composés inorganiques et organiques : les configurations linéaire, triangulaire, tétraédrique, sont successivement considérées, puis la nature des liaisons aromatiques, des doubles liaisons et des triples liaisons est examinée sous l'angle de la théorie nouvelle. — **III. Liaisons de valence dans les composés du carbone ;** TSUCHIDA R. et KOBAYASHI M. (*Ibid.*, 1939, **13**, 61-73). — Etude de la nature des liaisons de valence dans les composés de C du point de vue de la mécanique quantique, dans le but d'établir la méthode de coordination sur une base théorique. La couche *L* ne possédant que 8 électrons répartis en 4 paires, le nombre de coordination pour les composés de C ne peut pas excéder 4. D'après le nombre et la nature des liaisons, on distingue au moins 6 types de composés de C qui sont examinés séparément. — **IV. Configuration des composés des éléments de transition ;** TSUCHIDA R., KOBAYASHI M. et KUROYA H. (*Ibid.*, 1939, **13**, 151-165). — Les composés des éléments de transition, qui sont classés en cinq groupes d'après le nombre atomique effectif de leur ion ou atome central, sont étudiés de la même manière que les composés des éléments typiques, du point de vue de la mécanique quantique. La liaison octaédrique est la plus forte de toutes les liaisons de coordination. La composition d'une molécule étant donnée, on peut en déduire la distribution électronique, le moment magnétique et la configuration externe. Il existe aussi des relations certaines entre les spectres d'absorption et les configurations des composés de coordination.

Valence dirigée ; KIMBALL G. E. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 188-198). — La question de valence dirigée est traitée du point de vue de la théorie des groupes. On donne une méthode par laquelle on peut examiner la possibilité de formation de liaisons covalentes dans un arrangement spatial quelconque à partir d'une configuration électronique donnée. La même méthode détermine également les possibilités de formation de double et triple liaisons. Ces résultats sont étendus à toutes les configurations possibles de 2 à 8 électrons *s*, *p* ou *d* et on examine les possibilités de formation de double liaison dans chaque cas.

Sur quelques applications de l'isomorphisme ; DELÉPINE M. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**, 519-541). — Conférence faite devant la Société Suisse de Chimie le 5 mars 1939, à Fribourg.

La configuration moléculaire de l'oxyde de phényle démontrée par les données sur les moments dipolaires; HIGASI K. et UYEO S. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, **14**, 87-101). — Les moments dipolaires de solutions des oxydes de dinitro-2.2′-, diiodo-2.2′- et diméthyl-2.2′-phényle dans C_6H_6 et dans l'hexane ont

été déterminés à 27° et à 50°. Les moments dipolaires de 4 isomères de l'oxyde de diméthyl-phenyle (diméthyl-3.3', diméthyl-4.4', diméthyl-3.4' et diméthyl-3.4) ont été déterminés en solution benzénique à 30°. Les résultats obtenus dans ces mesures permettent de conclure que, dans les molecules considerées, chacun des noyaux benzéniques est perpendiculaire à l'autre.

Diffraction des rayons X par le soufre liquide et le soufre mou ; GINGRICH N. S. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 29-32). — On a obtenu des figures de diffraction de soufre mou à la T ordinaire, et de soufre liquide à plusieurs T entre 124° C et 340° C. La position de la pointe principale exprimée en fonction de $(\sin\theta)/\lambda$ est 0,140 à 124° C, 0,138 à 147° C, 0,138 à 151° C, 0,139 à 157° C, 0,127 à 166° C, 0,127 à 175° C, 0,125 à 225° C et 0,120 à 340° C. On a obtenu les courbes de distribution atomique du soufre mou à ces mêmes T, et elles sont presque semblables. Les pointes voisines sont à 2,08 Å pour le soufre mou et à environ 2,07 Å pour le soufre liquide à toutes températures. Les numéros correspondants sont 2,0 et 1,7 environ. Discussion sur la possibilité d'expliquer certaines propriétés du soufre à la faveur de ces mesures.

Les flammes froide et chaude de l'éther méthylique ; ERMAKOVA K. I., ERMOLOVA A. P. et NEUMANN M. B. (*Acta. Phys. Chim. U. R. S. S.*, 1939, **11**, 679-700). — Les régions de flamme froide et chaude ont été définies dans les mélanges air, oxygène. Les limites définies dans les quatre parties considérées de l'oxydation dans la région de flamme froide obéissent aux lois de la cinétique. On établit la relation entre la période d'induction, la pression et la température, et on étudie l'influence de la température et de la pression, sur la période d'induction des deux flammes. La théorie des peroxydes dans la formation de flamme froide a été développée en introduisant un coefficient tenant compte du degré auquel le peroxyde est utilisé dans le processus. A partir des résultats expérimentaux on calcule les coefficients d'utilisation du peroxyde d'éthyle qui caractérise la formation de flamme froide dans les mélanges d'éther méthylique ou de butane avec O_2.

Sur le diamagnétisme des ions semblables aux atomes de gaz rares ; KLEMM W. (*Z. anorg. Chem.*, 1940, **244**, 377-396). — L'auteur s'efforce d'établir un système cohérent des susceptibilités des ions diamagnétiques un tel travail d'ensemble n'ayant encore jamais été réalisé. D'après les valeurs expérimentales trouvées par divers auteurs pour les gaz rares : He, Ne, Ar, Kr, X, et les valeurs calculées théoriquement pour ces mêmes éléments et pour les ions de configurations semblables, on peut déduire les valeurs probables des susceptibilités de ces mêmes ions libres ($-\chi.10^{-6}$) :

	H^-	He	Li^+	Gl^{++}
	∽ 12	1,9	0,7	0,4
O^{--}	F^-	Ne	Na^+	Mg^{++}
∽ 20	12	7,2	5,0	4,0
S^{--}	Cl^-	Ar	K^+	Ca^{++}
∽ 45	28	19,4	14,0	10,5
Se^{--}	Br^-	Kr	Rb^+	Sr^{++}
∽ 60	39	28	21,5	17,5
Te^{--}	I^-	X	Cs^+	Ba^{++}
∽ 90	57	43	34,0	28,5

Ces valeurs sont comparées aux valeurs expérimentales trouvées pour les ions dans les cristaux et dans les solutions. On constate que les écarts entre les nombres théoriques et les nombres expérimentaux, sont souvent très faibles.

Susceptibilité magnétique du fluorure ferrique F_3Fe et du fluorure chromique F_3Cr ; BIZETTE H. et BELLING TSAI (*C. R.*, 1940, **211**, 252-253). — Les deux sels ont été préparés par action de FH à 500° sur les chlorures. F_3Fe a une susceptibilité magnetique qui varie en fonction du champ selon une loi uniforme à toute température et qui augmente quand la température s'abaisse. Celle de F_3Cr suit la loi de Curie-Weiss de — 20° à — 183° puis croît rapidement quand la température s'abaisse en devenant une fonction décroissante du champ ; à — 210° le fluorure semble se comporter comme une substance ferromagnétique.

Application à des molécules intéressantes de l'analyse nouvelle des spectres moléculaires. Relation simple entre les fréquences d'une même molécule dans les états gazeux, liquide et solide ; DESLANDRES H. (*C. R.*, 1940, **211**, 241-245). — On étudie les conditions différentes offertes, pour l'action du rayonnement, par les trois états gazeux, liquide et solide. La recherche expérimentale à l'état solide a été étendue en utilisant les données de Sirkar et Gupta, qui ont relevé les spectres Raman à la température de O_2 liquide. L'auteur compare les spectres de SH_2 gazeux, liquide et solide par sa méthode d'analyse et constate que si le gaz et le liquide ont chacun une seule fréquence, le solide en possède quatre, correspondant à des arrangements divers des atomes et à leurs polymères.

Application à des molécules intéressantes de l'analyse nouvelle des spectres moléculaires. Relation simple entre les fréquences d'une même molécule dans les états gazeux, liquide et solide ; DESLANDRES H. (*C. R.*, 1940, **211**, 521-524). — L'auteur présente l'analyse des trois états de la molécule S_2C. La relation entre les spectres est simple, quoiqu'un peu moins que pour SH_2 à cause des combinaisons plus variées dues aux électrons plus nombreux de S_2C. Le gaz présente une fréquence unique, harmonique de plusienrs fréquences élémentaires liées chacune à un arrangement particulier des atomes et des électrons ; la présence des deux polymères S_4C_2 et S_8C_4 paraît possible. Le liquide montre deux fréquences nouvelles, ν 448,5 et ν 796, émises par le dimère S_4C_2 (arrangement SC_2-S_3 avec SC_2 molécule stable, et arrangement C_2-S_4). Le spectre Raman du solide à - 180° offre deux fréquences très petites, ν 70 et ν 80, raies fines, la première intense, vibrations fondamentales de deux arrangements à ionisation intérieure et de leurs polymères ; ceux-ci, plus nombreux encore que dans le liquide, se réfèrent en particulier à S_6C_3 (arrangement S_2C_3-S_4) et S_8C_4 (arrangement SC_4-S_7), où S_2C_3 et SC_4 sont des molécules stables.

Analyse rotationnelle du spectre de bandes du monobromure de bore ; MIESCHER E. et ROSENTHALER E. (*Nature*, 1940, **145**, 624). — Etude et mesures de photographies du spectre $^1\pi \to {}^1\Sigma$ de BrB obtenu par décharge dans la vapeur de Br_3B entre électrodes de Ni. La structure de la bande 0,0 à 2950 Å est partiellement résolue en raies. Les constantes trouvées pour la molécule BrB sont :

$^1\Sigma^+$: $B_0'' = 0,487$ cm^{-1}	$^1\pi$: $B_0' = 0,496$ cm^{-1}
$D_0'' = -0,90 \times 10^{-6}$ cm^{-1}	$D_0' = -1,25 \times 10^{-6}$ cm^{-1}
$r_0'' = 1,890$ Å	$r^{0\prime} = 1,875$ Å

Perturbations de Coriolis dans les spectres de silane et de germane ; MURPHY G. M. (*J. Chem. Physics*, 1940 **8**, 71-78). — On a calculé la perturbation sur la structure rotationnelle de la fréquence fondamentale γ_4 pour le silane et le germane. Les éléments matriciels de l'opérateur de Coriolis A pour les raies *P* (9), *P* (10) et *Q* (10) sont aussi obtenus. L'enveloppe de la courbe d'absorption résultante comparée

avec la courbe expérimentale donne un bon accord. La plus grande différence est que dans le cas du silane, la branche Q diminue vers les plus basses fréquences contrairement à ce qui se passe pour le germane. On montre que ceci est dû à la position relative de la fréquence infra rouge inactive γ_2 à laquelle la perturbation est due.

Spectres de flamme et d'arc de quelques sels de calcium et de strontium; ASUNDI R. K. et VAIDYA B. K. (*Nature*, 1940, **145**, 224). — Étude des spectres de flamme et d'arc des chlorures, nitrates et oxydes de Ca et de Sr. Les spectres des chlorures, surtout dans le cas de Sr, contiennent les raies des oxydes, même en atmosphère de H_2. Ce serait la cause du doublet anormal de 600 cm^{-1} observé pour ClSr. Si l'on élimine complètement le spectre de l'oxyde, il est possible d'obtenir un spectre avec une séparation de doublet de l'ordre de 260 cm^{-1}. La présence, dans les sels de Ca comme dans les sels de Sr d'un certain nombre de bandes faibles et fortes vers les faibles longueurs d'onde, suivies d'une plage continue brillante, d'intensité plus forte dans la flamme que dans l'arc, serait due aux molécules métalliques Ca_2 et Sr_2 du type de Van der Waals.

Absorption par l'aldéhyde benzoïque des radiations violettes et ultra-violettes proches du visible; SUSZ B. et BRINER E. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 117-120). — Spectres entre 3500 et 4100 Å de l'aldéhyde benzoïque sans solvant. L'aldéhyde dit pur contient de 0,5 à 1,1 0/0 d'acide benzoïque dont on n'a pu le débarrasser; spectre de cet aldéhyde et de l'aldéhyde contenant 9,4 0/0 d'acide benzoïque. Les valeurs obtenues concordent avec celles de V. Henri pour les solutions alcooliques, mais sont différentes de celles de l'aldéhyde dans l'hexane. L'absorption faible observée dans cette région explique les actions photochimiques observées. (Français,)

Note sur l'absorption continue de N_2O; SPONCER H. et BONNER L. G. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 33-37). — On a repris l'étude de l'absorption de N_2O dans les grandes longueurs d'onde du proche ultra-violet avec un tube d'absorption de 105 pieds de longueur. L'absorption proprement dite dans cette région a été étendue et sa résolution en plusieurs composantes est discutée. Quelques remarques sur d'autres régions d'absorption continue sont ajoutées en liaison avec différentes réactions de dissociation de N_2O.

Coefficient d'absorption du bioxyde d'azote dans le spectre visible; DIXON J. K. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 157-160). — Mesures faites à des pressions supérieures à 70 mm de Hg avec un spectrophotomètre à fente de 40 Å. La loi de Beer est observée. La transmission mesurée en utilisant une source de tungstène est la même que celle obtenue avec un arc à Hg à basse ou haute pression, sauf pour le groupe de raies de Hg 4339-4358 Å, où l'on trouve un coefficient de 15 0/0 plus élevé qu'avec la source de Hg. La courbe du coefficient d'absorption obtenue avec une fente de 40 Å ou 15 Å est apparemment sinusoïdale, les maxima et minima d'absorption différant généralement d'environ 10 0/0 en intensité. Les maxima sont distants de 700 ± 100 cm^{-1}. Ils semblent dus non à l'état de base de la molécule, mais aux groupes des niveaux excités qui sont uniformément séparés.

Spectres d'absorption des acétylacétonates de néodyme et de samarium à l'état solide; influence de l'eau de cristallisation: FREYMANN M. et FREYMANN R. (*C. R.*, 1940, **211**, 785-788). — On a étudié systématiquement par la méthode de réflexion sur poudres l'influence de la déshydratation sur les spectres d'absorption (entre 0,4 μ et 0,6 μ) des acétylacétonates de néodyme et de samarium $(CH_3.CO.CH.COCH_3)_3Me$. Les spectres sont nettement modifiés selon la nature de la liaison, chlorure, sulfate ou acétylacétonate. Le passage du composé hydraté au composé anhydre s'accompagne d'un déplacement de certaines bandes vers les basses fréquences. La déshydratation systématique de l'acétylacétonate de Nd se traduit par un déplacement discontinu entraînant la disparition (apparente) de certaines bandes correspondant à



$$(C_5H_7O_2)_3Nd_2\,2OH_2$$

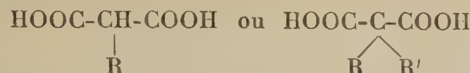
et l'apparition (apparente) de nouvelles correspondant à $(C_5H_7O_2)_3Nd$.

Spectres d'absorption infra-rouge de carbures à poids moléculaire élevé; LORILLARD S. et LECOMTE J. (*C. R.*, 1940, **211**, 501-503). — Groupe de l'indène (indène, hydrindène, méthyl-indène et α(-éthylidène ββ-diméthyl-indène): le seul élément de symétrie possible est le plan des molécules et l'on ne trouve que de très légers déplacements des maxima d'absorption. Groupe du naphtalène (naphtalène, dihydronaphtalène, méthyl-1-dihydro-3.4-naphtalène): éthylidène-1 diméthyl-2.2 dihydro-3.4 naphtalène): le naphtalène a un centre de symétrie (D_{2h}), les autres ont seulement le plan de symétrie des molécules. Groupe de l'anthracène (anthracène, dihydro-9.10-anthracène, octohydroanthracène): on trouve même symétrie et sensiblement mêmes positions des maxima pour les deux premiers corps, mais avec dédoublement de deux d'entre eux dans le spectre du dihydroanthracène; l'octohydroanthracène, possédant aussi une symétrie D_{2h}, donne un spectre tout différent. Groupe du phénanthrène (tétrahydrophénanthrène) octohydrophénanthrène, benzo-9.10-phénanthrène, : il y a une très forte absortion vers 738 cm^{-1} et des bandes plus faibles vers 620 et entre 1020 et 1035 cm^{-1}; par suite de la faible symétrie de leurs molécules, les changements de structure entre ces carbures n'amènent pas de modification profonde du spectre infra-rouge.

Application des spectres d'absorption infrarouge à la détermination de la position de la double liaison des carbures éthyléniques, obtenus par déshydratation d'alcools secondaires et tertiaires; TUOT M., LECOMTE J. et LORILLARD S., (*C. R.*, 1940, **211**, 586-588). — Les conclusions des recherches antérieures (*Ibid.* 1936, **203**, p. 1501; 1938, **206**, p. 1007) ont été appliquées à l'étude de mélanges de carbures isomères obtenus par déshydratation d'alcools secondaires ou tertiaires par SO_4Cu anhydre. 1°) On n'observe pas les bandes fortes de 990 et 910 cm^{-1}, donc il n'existe pas de liaison éthylénique en 1-2. 2°) L'heptanol-4, l'octanol-4 et le nonanol-3 donnentdes produits avec bandes à 910 et 960 cm^{-1}, donc carbures à chaîne linéaire exempts d'isomères. 3°) Les carbures obtenus à partir du méthyl-2 heptanol-3, du diméthyl-2.5 hexanol-3 et du diméthyl-2.6 heptanol-3 ont de très fortes bandes vers 880 et 960 cm^{-1}. ce qui prouve que la double liaison est fixée uniquement sur un C tertiaire; il en est de même pour les carbures préparés à partir d'alcools tertiaires. 4°) Les méthyl-2 octanol-4 et méthyl-2 octanol-5 donnent le carbure normal et un produit de transposition (bande à 880 cm^{-1}). 5°) La présence d'une très forte bande à 880 cm^{-1} révèle aussi une double liaison sur le C tertiaire dans la presque totalité des produits obtenus à partir du diméthyl-2.6 heptanol-4 et du diméthyl-2.7 heptanol-4.

Spectres d'absorption infra-rouge de diacides aliphatiques; LECOMTE J. (*C. R.*, 1940, **211**, 776-778). — L'auteur a déterminé les spectres d'absorption infrarouge de dix diacides aliphatiques HOOC-$(CH_2)n$-

COOH ($n = 1$ à 12. sauf 6, 10 et 11) et de onze acides maloniques substitués :



(R et $R' =$ groupements aliphatiques possédant 1 à 7 atomes de C). Le premier groupe de diacides présente un certain nombre de bandes analogues, la position de l'une étant en rapport avec le nombre de C de la chaîne, mais on n'y trouve, entre 1100 et 1506 cm^{-1}, aucune des régularités observées avec les monoacides; ce résultat s'explique par l'éloignement variable dans l'espace des deux groupements carboxylés. Les acides alcoyl-maloniques offrent des régularités très nettes et se rapprochent ainsi beaucoup plus des spectres des monoacides.

Preuve spectroscopique des liaisons hydrogène; comparaison des propriétés attractives des protons dans les liquides. II; Gordy W. et Stanford S. C. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 170-177). — 42 liquides organiques différents sont classés suivant la puissance d'attraction des protons d'après la force des liaisons hydrogène qu'ils forment avec l'alcool méthylique lourd. Les classes de liquides étudiés sont : aldéhydes, cétones, esters, éthers, amines. L'importance de la perturbation que les différents solvants provoquent dans la bande de vibration OD de CH_3OD est prise comme mesure de la force des ponts de deutérium formés avec CH_3OD. Ces résultats et ceux d'un précédent article (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 93) permettent le classement suivant : esters $<$ aldéhydes et cétones $<$ éthers $<$ amines. On peut observer les effets de non saturation, de substitution et autres variations de structure sur la puissance de l'électron donateur ou de l'atome O ou N avec lequel le groupe OD forme une laison. On montre que la force de liaisons du deutérium formées avec CH_3OD est en relation étroite avec la basicité des solvants, leurs solubilités pour d'autres protons donateurs de solutés, et leur réactivité avec d'autres composés. Il semble qu'il n'y ait pas de rapport entre les moments polaires des solvants et la force des liaisons formées avec CH_3OD.

Bande O-H dans l'infra-rouge et association; Errera J., Gaspart R. et Sack H. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 63-71). — Etude faite dans la région 3 μ à différentes concentrations et diverses températures pour l'alcool dans Cl_4C et S_2C, pour les mélanges ternaires alcool-pyridine-Cl_4C et alcool-acétone-Cl_4C et pour OHD dans OD_2, le dioxane et la pyridine. On conclut que l'alcool dans Cl_4C et S_2C n'est complètement dissocié que pour des concentrations inférieures à 0,1 0/0 en volume. Dans le mécanisme d'association de l'alcool on peut distinguer au moins deux étapes : formation de molécules doubles et de complexes polymoléculaires, cette dernière étant très sensible à un accroissement de T de l'ordre de 30° à 40°. L'alcool forme des composés d'addition avec des molécules contenant un O ou un N et ces composés subsistent après dilution dans un solvant inerte. La vibration O-H donne naissance à la même bande dans l'eau pure et dans une solution de HDO dans O_2D. Pour HDO dissous dans un solvant dont la molécule contient un O le dédoublement de la bande du composé d'addition $H_2O +$ solvant H disparaît.

Spectres infra-rouge et Raman des molécules polyatomiques. X. — C_2D_2, C_2DH, et C_2H_2; Stitt F. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 56-59). — Les spectres infra-rouge de l'acétylène et de ses isotopes deutérés ont été étudiés avec un spectromètre à prisme de 450 à 4000 cm^{-1}. 28 des 30 bandes observées sont soit fondamentales, soit des harmoniques 1 et 2, soit des combinaisons ou des différences de bandes.

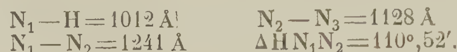
Vibrations normales des chaînes de systèmes analogues ou dynamiquement analogues et spectre infra-rouge de l'undécane; Whitcomb S. E., Nielsen H. H. et Thomas L. H. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 143-152). — La théorie indique deux modes normaux de vibration des molécules en chaîne : les vibrations terminales dans lesquelles l'amplitude décroît exponentiellement des extrémités vers le centre, et les vibrations de chaîne dans lesquelles l'amplitude varie harmoniquement comme une onde stationnaire. Le passage de l'un à l'autre a lieu au moyen de vibrations de chaînes avec un faible nombre de nœuds. Pour une longue chaîne on attend seulement de ces vibrations qu'elles présentent le spectre infra-rouge pour lequel la phase du moment électrique est constante le long de la chaîne. On a appliqué ces considérations afin de prévoir le spectre de vibration des paraffines à chaîne droite, que l'on suppose constituer par une chaîne en zigzag d'atomes de C portant chacun deux atomes d'H_2 dans un plan perpendiculaire à la chaîne et alternativement au-dessus et au-dessous de lui. Le spectre infra-rouge de l'undécane a été étudié de 1 à 15 μ avec un spectromètre à prisme, les positions de 31 bandes étant déterminées. Les valeurs recueillies pour les distances interatomiques et les angles étant admises, les constantes de force furent ajustées pour adapter quatre des fréquences fondamentales aux bandes observées. Des bandes furent observées près de toutes les fréquences fondamentales prévues de façon certaine (comme vibrations de chaîne) et près d'un des trois possibles (comme vibrations terminales proche des vibrations de chaines à faible nombre de nœuds). Toutes, sauf trois des bandes observées, peuvent être considérées comme fondamentales, harmoniques ou simples combinaisons de fréquences.

Spectres d'absorption des sucres dans le proche infra-rouge; Barr E. S. et Chrisman C. H. Jr (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 51-55). — Etude des spectres d'absorption infra-rouge des solutions aqueuses de 9 monosaccharides et de 4 disaccharides dans la région 1,7/4,6 μ. On emploie une méthode spéciale d'évaporation des échantillons afin de diminuer l'influence du solvant sur les courbes de transmission. Les 13 spectres sont semblables : les emplacements de bandes sont presque identiques avec quelques différences dans les intensités. On trouve de nouvelles bandes à 2,16 et 2,35 μ et l'absorption vers 3,3 μ est partiellement résolue en composantes de bandes.

Spectre d'absorption infra-rouge du méthyl-phénylacétylène; Murray M. J. et Cleveland F. F. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 133-134). — Etude faite entre 500 et 2300 cm^{-1} avec un spectromètre à prisme. Comparés avec le spectre Raman déjà établi, les résultats ne permettent pas de tirer de conclusion au sujet de la désignation de la fréquence fondamentale dont l'harmonique, selon l'hypothèse de Badger, est responsable du partage par résonance de la fréquence voisine de 2230 cm^{-1}.

Structure rotationnelle des bandes de l'acide hydrazoïque dans l'infra-rouge photographique; Eyster E. H. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 136-142). — Les 3e et 4e harmoniques de la fréquence de tension N-H dans l'acide hydrazoïque à 9547,31 et 12419,19 cm^{-1} respectivement, ont été étudiées photographiquement sous une haute dispersion. La structure rotationnelle a été résolue et complètement analysée, afin d'obtenir les constantes rotationnelles aux états primaires et excités. Les moments d'inertie effectifs à l'état primaire

ont été combinés avec d'autres renseignements pour déterminer la structure de la molécule ; les meilleures valeurs des paramètres moléculaires sont :



$N_1-H = 1012$ Å $N_2-N_3 = 1128$ Å
$N_1-N_2 = 1241$ Å $\Delta H N_1 N_2 = 110°,52'$.

Préparation et spectre Raman de l'acide métatunsgstique ; Cordier M., Murgier M. et Thedoresco M. (*C. R.*, 1940, **211**, 28-29). — La préparation a été faite par la méthode de Péchard. Son spectre Raman, analogue à ceux des métatungstates de Na et Ba comporte : raies à 974-969 cm^{-1} et 904-897-890 cm^{-1} ; bandes vers 415 cm^{-1}, 324 cm^1 et 216 cm^{-1}. Ce spectre se réfère à l'ion complexe $W_4O_{13}^{--}$, probablement formé par association de 4 WO_3.

Etude au moyen de l'effet Raman de la constitution des solutions contenant du chlorure stanneux en présence d'un excès d'ions Cl^-. Mise en évidence et structure de l'ion stannotrichlorure ; Delwaulle M. L. et François F. (*C. R.*, 1940, **211**, 65-67). — On a déterminé les spectres Raman et la dépolarisation relatifs aux solutions Cl_2Sn dans ClH et Cl_2Ca ; ces spectres sont les mêmes à la raie 320 cm^{-1} près, qui est liée en réalité à un début d'oxydation de Cl_2Sn. L'identité de ces spectres exclut l'existence dans les solutions d'un ion stannochlorhydrique du type AX_3Y analogue au chloroforme et admis par Volkringer et ses collaborateurs (*Ibid.*, 1934, **199**, 292) mais s'explique seulement par celle des ions provenant de sa dissociation. L'étude de la dépolarisation des raies conduit à attribuer à l'ion complexe la formule $(SnCl_3)^-$, de structure tétraèdrique.

Spectres Raman et constitution des ozonides. Spectres Raman des citraconate et mésaconate de méthyle et de leurs ozonides ; Briner E., Franck D. et Perrottet E, (*Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**, 224-228). — La citraconate de méthyle a été obtenu par éthérification de l'acide citraconique. Le mésaconate de méthyle a été préparé par éthérification de l'acide mésaconique, obtenu lui-même par transposition de l'acide citraconique. Les spectres Raman de ces 2 esters ont été faits sur les produits liquides sans solvants ; pour le 1er, accord avec les valeurs données par Kohlrausch ; pour le 2e, on ne trouve pas la fréquence 1830 cm^{-1}, ce qui serait caractéristique d'une forme lactonique attribuée à l'isomère *cis*. Spectres Raman des ozonides des citraconates et mésaconate de méthyle ; on observe l'existence d'une fréquence très intense dans la région même où se trouve la fréquence caractéristique de la double liaison aliphatique, comme c'est le cas pour les ozonides de maléate et de fumarate d'éthyle ; on attribue ce phénomène au système même de liaison réalisé dans ces ozonides. (Français.)

Ozonation de l'allyl-, du propényl- et du méthovinyl-benzène. Résultats de déterminations physico-chimiques (spectres Raman, spectres d'absorption ultra-violette, constantes diélectriques et moments dipolaires) ; Briner E., Ryffel K. et Perrottet E. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **22**, 927-934). — Etude de l'ozonation des 3 isomères : allylbenzène, propénylbenzène, méthovinylbenzène. L'ozonide de l'allylbenzène est assez stable pour être isolé et soumis à des mesures physicochimiques. Les spectres Raman des 3 hydrocarbures isomères confirment ce qu'on avait déjà observé dans d'autres séries, à savoir que la fréquence de la double liaison augmente dans l'ordre : dérivés propénylique, allylique et pseudo-allylique. On a noté dans le spectre Raman de l'ozonide la disparition de la fréquence de la double liaison et l'apparition de nouvelles fréquences. La bande d'absorption ultra-violette de l'allylbenzène est décalée dans l'ozonide d'environ 360 à 410 Å vers les grandes λ. Le moment dipolaire des 3 hydrocarbures isomères en solution-benzénique ne diffère pas notablement ; il est pour l'allylbenzène de $0,5 \times 10^{-18}$, pour le propénylbenzène de $0,71 \times 10^{-18}$, pour le méthovinylbenzène de $0,75 \times 10^{-18}$ debye. La constante diélectrique de l'ozonide d'allylbenzène subit un accroissement avec le temps. Le moment dipolaire de l'ozonide d'allylbenzène est un peu plus élevé que celui de l'allylbenzène lui-même, mais cet accroissement relativement faible montre que la symétrie électrique n'a pas été notablement modifiée par la fixation sur l'hydrocarbure de O_3. (Français.)

Interprétation des spectres Raman et infrarouge des dérivés halogénés du méthane ; Volkringer H., Lecomte J. et Tchakirian A. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 126). — Les auteurs remarquent l'accord entre leurs résultats (*J, Physique*, 1938, **9**, 105, et ceux de Glockler et Leader (*J. Chem. Physics*, 1939) **7**, 278) et que les fréquences observées pour FCl_3C se situent entre celles de Cl_4C et celles de F_2Cl_2C.

Effet Raman du fluoro-chloro-bromométhane ; Glockler G. et Leader G. R. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 125). — Onze raies ont été observées avec l'équipement habituel (*Phys. Rev.*, 1938, **54**, 970). Le produit contenait du bromoforme en impureté ainsi que du dibromofluorométhane, $d_{160} = 1,994$, Eb_{734} : 38-39° C.

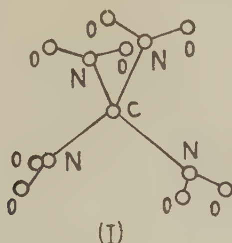
Effet Raman et moment dipolaire en relation avec la rotation libre. XII. Spectre Raman à l'état liquide et à l'état solide de l'éthylène-chlorhydrine, du chlorure de n-propyle et du n-butane ; Mizushima S., Morino Y. et Nakamura S. (*Scient. Papers Tokyo*, 1940, **37**, 205-215). — Pour les trois substances, certaines lignes du spectre Raman observé à l'état liquide disparaissent par solidification. On suppose qu'à l'état liquide existe un équilibre entre deux formes moléculaires dont une seule est stable à l'état solide, les lignes Raman disparues par solidification étant dues à la forme instable. Pour l'éthylène-chlorhydrine et le *n*-butane, la forme stable à l'état solide est une forme trans. L'autre forme est, pour l'éthylène-chlorhydrine une forme cis correspondant à un couplage du Cl avec H de OH, pour le *n*-butane une forme gauche (non plane) résultant d'une rotation de 120° d'une des liaisons terminales. Pour le chlorure de *n*-propyle, c'est la forme trans qui disparaît à l'état solide, la forme stable étant une forme gauche analogue à la forme instable du *n*-butane. (Texte en anglais.)

Spectres Raman d'éthers simples ; Cleveland F. F., Murray M. J., Haney H. H. et Shackelford J. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 153-156). — Les déplacements, les intensités calculées et les facteurs de dépolarisation sont donnés pour les raies principales des éthers diéthylique, di-*n*-propylique, di-isopropylique, di-*n* butylique, di-isobutylique, di-*n*-amylique et di-isoamylique. Toutes les fréquences dans la région 2900 cm^{-1} sont polarisées excepté celle voisine de 2970 cm^{-1} qui est sans aucune exception fortement dépolorisée.

Spectres infra-rouge et Raman des molécules polyatomiques. XI. Sulfure diméthylique $(CH_3)_2S$; Fonteyne R. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 60-62). — Etude en phase gazeuse pour le spectre infra-rouge de 1,6 à 26 μ, et le spectre Raman en phase liquide. Essai d'analyse vibrationnelle.

Spectre de vibration et structure de la molécule de tétranitrométhane ; Mathieu J. P. et Massignon D. (*C. R.*, 1940, **211**, 323-326). — Les auteurs ont établi le spectre Raman de $C(NO_2)_4$ liquide : il présente

19 bandes, dont 13 sont dépolarisées, ce qui indique une structure ayant un degré de symétrie assez élevé. La discussion conduit à adopter le schéma de symétrie S_{4u}.



Spectres de vibration et tautomérie des dérivés nitrés aliphatiques; Mathieu J. P. et Massignon D. (*C. R.*, 1940, **211**, 783-785). — On a comparé les spectres de vibration du nitro-méthane, du nitroéthane et du nitropropane avec ceux de leurs sels de Na. La note donne les résultats relatifs au nitropropane et à son sel. Les fréquences caractéristiques du radical NO_2 des dérivés nitrés sont absentes du spectre Raman du dérivé sodé, ainsi que la forte bande polarisée qui caractérise la liaison C-N des dérivés nitrés. Par contre le spectre du sel contient à 1586 cm^{-1} une bande polarisée intense qui se place dans la région des vibrations C = N. Les différences de structure entre les deux formes tautomères des dérivés nitrés aliphatiques simples s'accorde avec les formules $R\text{-}CH_2\text{-}N{\stackrel{\nearrow O}{\searrow O}}$, forme nitrée vraie, et $R\text{-}CH = N{\stackrel{\nearrow O}{\searrow OH}}$, forme aci instable tant que le H de OH n'est pas remplacé par un métal alcalin.

Polarisation des raies Raman et de la lumière de fluorescence du naphtalène cristal; Benel H., Kastler A. et Rousset A. (*C. R.*, 1940, **211**, 595-597). — Les auteurs ont complété l'enregistrement du spectre Raman du naphtalène. Ils ont étudié la polarisation des 7 raies les plus intenses: 508, 763, 1024, 1147, 1382, 1463 et 1577 cm^{-1}, dont chacune se comporte de façon caractéristique; avec le naphtalène fondu, on retrouve 6 raies dont une seule, 1577 cm^{-1}, est dépolarisée, à l'inverse de ce qui se passe pour C_6H_6. Enfin on a étudié la fluorescence bleu intense des cristaux en leur incorporant un peu d'anthracène et déterminé l'orientation de la vibration de fluorescence par rapport à celle de la molécule.

Effet Raman et problèmes de constitutions (méthyle 1 et 2 benzotriazol et indazol); Kohlrausch K. W. F. et Seka R. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 162-166). — Etude comparative des spectres Raman des corps suivants: benzotriazol, indazol, benzimidazol, et indol.

Les spectres Raman de quelques rhodanates et la structure du groupe rhodanique; Goubeau J. et Gott O. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 127-133). — Le groupe peut être représenté sous les deux formes (I), S-C≡N ou (II) S=C=N- ; les auteurs ont étudié les spectres Raman de diverses combinaisons telles que: C_2H_5-N=C=S ; CH_3-N=C=S; CH_3-S-C≡N; C_2H_5-S-C≡N. Ils ont également comparé les spectres Raman obtenus avec l'éther diéthylique et des solutions dans cet éther des acides: ClH, BrH, HNCS. En conclusion dans les combinaisons organiques la forme II est la plus stable.

Etude de la coexistence des états d'agrégation liquide et gazeux dans la région de la température critique; Ethane; Mason S. G., Naldrett S. N et Maass O. (*Canad J. Res.*, 1940, **18 B**, 103-117). — Etude de la position et de la nature du ménisque et de la distribution de l'opalescence dans des tubes scellés aux environs de la température critique. On a observé les effets de l'agitation, et on décrit un type d'agitation qui accélère l'obtention de l'équilibre entre le liquide et la vapeur. A l'aide de cette méthode on a déterminé la courbe de coexistence de l'éthane. La courbe limite a la forme parabolique classique jusqu'à 32,23°C, où la pente change brusquement et la courbe devient parallèle à l'axe des densités. On suppose qu'à cette température il se produit une dispersion du liquide et de la vapeur, et que le liquide persiste encore au-dessus de 32,23°C. La température critique peut être déterminée de façon précise et sans ambiguïté lorsque le tube est agité.

Etude de la coexistence des états d'agrégation liquide et gazeux dans la région de la température critique. Ethylène; Naldrett S. N. et Maass O. (*Canad. J. Res.* 1940, **18 B**, 118-121). — La courbe de coexistence de l'éthylène est déterminée de la même manière que pour l'éthane. Elle est située entièrement à l'intérieur de la courbe de coexistence déterminée par les méthodes *P-V-T*. Ce fait confirme la formation d'une dispersion de liquide et de vapeur avant l'arrivée à la température critique. On propose le terme « température de dispersion critique » pour la température à l'apex de la courbe de coexistence déterminée par la disparition du ménisque dans un tube scellé agité selon la méthode proposée. L'apex de la courbe déterminée par les méthodes *P-V-T* est la vraie température critique, au delà de laquelle le liquide n'est plus stable. La température critique classique déterminée dans un tube scellé stationnaire, est un point indéfini entre les deux autres.

Point de fusion et pression au point triple de ^{35}ClH et de ^{37}ClH; Clusius K. et Dickel G. (*Z. Elektrochemie*, 1939, **45**, 661).

PHYSIQUE CRISTALLINE

Sur la désactivation des effets de surface ayant lieu pendant la cristallisation d'un liquide organique refroidi en couches minces I; Michnewitsch G. L. et Owtchinikowa E. N. (*Acta. Phys. Chim. U. R. S. S.*, 1939, **11**, 603-616). — La méthode de localisation microscopique de noyaux cristallins dans une mince couche de bétol (entre deux glaces plates) permet de détecter les effets de différents modes de traitement de surfaces de verre. Un rapide traitement par FH fournit une distribution uniforme de noyaux dans la profondeur de la couche; on obtient ainsi des surfaces de verre désactivées. Cet état persiste pendant 8 ou 10 fusions de l'échantillon, d'autres fusions produisent une réapparition graduelle de la distribution non uniforme (nombre maximum de noyaux près de la surface). Une mince couche de collodion (0,01 mm environ) donne aussi une surface neutre. Une solution d'acide lactique dans l'alcool étendue sur le verre traité par FH et séchée montre un maximum dans la distribution des noyaux qui décroît lorsque la concentration diminue pour arriver facilement à un nivellement. Les agrégats de molécules d'acide lactique sont supposés capables de former des noyaux. Si on applique l'acide lactique sur un verre naturellement actif il y a d'abord un nivellement graduel du maximum jusqu'à distribution uniforme, puis un accroissement lorsque la concentration est abaissée au 1/250 de sa valeur initiale. Les premiers maxima sont dus à l'acti-

vation par l'acide lactique alors que les seconds sont attribués à l'activité naturelle du verre.

Sur la réflexion des neutrons lents par les cristaux; KIMURA M. et AKUTU J. (*Scient. Papers Tokyo*, 1940, **38**, 63-66). — Le coefficient de réflexion diminue, pour certains cristaux (quartz, topaze, calcite), quand la dimension des grains cristallins augmente. Pour d'autres corps (S, S_2Fe, Si, paraffine, sucre), il est sensiblement indépendant de la dimension cristalline. Les corps de la première catégorie sont ceux pour lesquels l'élement ayant la structure cristalline parfaite a des dimensions de l'ordre de 10^{-3} cm. Pour eux, le produit mq est de l'ordre de 1 (m = nombre de plans cristallins réflecteurs dans l'élément parfait, q = amplitude de l'onde réfléchie). Pour les corps de la 2e catégorie, les dimensions de l'élément cristallin parfait sont de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-4} et mq est très inférieur à 1. (Texte en anglais.)

Cinétique des changements de phase. II. Equations des transformations avec le temps des distributions de noyaux au hasard; AVRAMI M. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 212-224), — En partant de résultats obtenus dans la partie I (*J. Chem, Physics*, 1939, **7**, 1103) on introduit une importante simplification en traitant le cas dans lequel les centres de la nouvelle phase sont distribués au hasard. La cinétique des principaux types de croissance cristalline, ceux qui résultent de centres polyédriques, plans ou linéaires, est étudiée. On établit une relation entre le volume actuel transformé V et le volume étendu $V_{1\,ex}$ à partir de considérations statistiques. On montre qu'une grossière approximation de cette équation conduit à la formule empirique de Austin et Rickett. La relation exacte est utilisée pour réduire le problème à la détermination de $V_{1\,ex}$, en fonction duquel toutes les autres quantités sont exprimées. On montre que le traitement approximatif du commencement dans le domaine isocinétique conduit à la formule de Krainer et permet d'expliquer certains faits observés dans les phénomènes de recristallisation. On montre enfin que les formes de courbes isothermes prévues sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Sur les changements de phase provoqués dans les cristaux par rotation moléculaire limitée; KIRKWOOD J. G. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 205-212). — Théorie développée sur la base des statistiques de la mécanique classique. On démontre que la limitation locale de la rotation relative de molécules voisines dans le réseau peut produire une distribution non-uniforme dans l'orientation en dessous d'une certaine T critique. La théorie fournit une description semi-quantitative de la conduite des halogénures d'hydrogène dans certaines de leurs transitions-λ.

Orientation des phases formées lors de la réduction de la magnétite par l'hydrogène; BUJNOV N., KOMAR A., ZHURAVLEVA M. et CHUFAROV G. (*Acta. Phys. Chim. U. R. S. S.*, 1939, **11**, 571-584). — A 900°C et au-dessous du point quadruple les axes cristallographiques des deux phases sont parallèles. Au-dessus de ce point trois orientations mutuelles possibles se présentent telles que le plan (001) de OFe soit parallèle au plan (001) du fer et la direction [100] de OFe soit parallèle à la direction [110] du fer. On montre que dans les conditions expérimentales utilisées la réduction de O_4Fe_3 au-dessus du point quadruple procède par formation de OFe. On démontre la réversibilité cristallographique de la transformation $O_4Fe_3 \rightleftarrows$ OFe.

Sur les propriétés optiques des sulfures de fer naturels. Anomalies de la pyrite; CAPDECOMME L. (*C. R.*, 1940, **211**, 104-106). — Des déterminations qualitatives entre polariseurs croisés ont établi que la pyrrhotite et la marcasite présentent une anisotropie qui décroît en même temps que la longueur d'onde. Dans la pyrite, dont les faces naturelles sont parfaitement isotropes, le polissage mécanique fait apparaître une anisotropie superficielle présentant la même symétrie que le cristal sous-jacent. Ces anomalies optiques ne semblent pouvoir s'expliquer que par la formation sur la pyrite de films différents de celle-ci — probablement de marcasite — orientés par le support.

Dichroïsme de la brucite dans le proche infrarouge; YEOU TA, (*C. R.*, 1940, **211**, 467-468). — L'étude de l'absorption d'une lame de brucite dont on fait varier l'inclinaison sur le faisceau de lumière incidente montre que la vibration de valence ν (OH) et par suite la liaison O-H s'effectue bien suivant l'axe principal de la brucite, comme il en était pour la liaison C-H dans le cristal d'iodoforme. De plus les caractères de la bande 2ν (OH) prouvent que la vibration OH de valence est bien définie et nullement perturbée par les atomes d'O voisins, ce qui concorde bien avec la structure lamellaire du cristal.

Dispersion de biréfringence du quartz; SERVANT R. (*C. R.*, 1940, **211**, 641-642). — Ayant effectué des mesures dans l'ultraviolet jusqu'à la limite de transparence du quartz, l'auteur a établi une formule très simple exprimant la biréfringence en fonction de la longueur d'onde par rapport au vide. L'écart moyen entre les valeurs ainsi calculées et les valeurs observées est de 3,50/0 ; la formule est valable entre 8000 Å et 1500 Å.

Méthode de classification des raies Raman de cristaux binaires et terbinaires: CABANNES J. (*C. R.*, 1940, **211**, 625-628). — La méthode consiste à coucher l'axe binaire du cristal sur le rayon incident et à analyser la lumière diffusée. Pour les cristaux terbinaires, on oriente successivement deux des axes suivant OX et on observe la dépolarisation dans chaque cas.

La susceptibilité magnétique du sous-fluorure d'argent; FREED S., SUGARMAN N. et METCALF R. P. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 225-226). — Le caractère métallique des cristaux a été étudié en fonction de la susceptibilité magnétique. On trouve que les électrons de conductibilité conduisent à un diamagnétisme qui est rapporté à l'anisotropie des cristaux.

Sur une théorie de domaine statistique des cristaux ferromagnétiques. I. Magnétisation et magnétostriction; TAKAGI M. (*Sc. rep. Tohoku*, 1939, **28**, 20-84). — Généralisation et étude statistique de la théorie de domaine de Honda et Okubo (*Sc. rep. Tohoku*, 1916, **5**, 153), — Il n'est pas nécessaire de distinguer la magnétisation en inversion et en rotation. On inclut dans la nouvelle théorie la méthode usuelle du minimum d'énergie et la méthode statistique de Heisenberg comme des cas spéciaux. Il est possible de déterminer la magnétostriction, la magnétorésistance et d'autres phénomènes du même genre en fonction du champ, ce qui était impossible par la méthode de Heisenberg. De plus, beaucoup de phénomènes magnétiques étant explicables par une simple expression du champ, l'étude mathématique est facilitée, et de nouvelles relations entre les quantités magnétiques en découlent. — **II. Action mutuelle du magnétisme et des forces mécaniques:** ID (*Ibid.*, 1939, **28**, 85-127). La théorie précédente est reprise en envisageant l'action de forces mécaniques extérieures, et l'on étudie la magnétisation sous tension ou compression, les variations de cons-

tantes élastiques, de module d'Young et de rigidité à la torsion. La viscosité mécanique et l'hystérésis sont également envisagées.

Sur la variation de la conductivité électrique de quelques cristaux hydratés avec la température; SAEGUSA H. et MATSUMOTO T. (*Sc. rep. Tohoku*, 1939, **28**, 235-244). — Etude à diverses températures de la conductivité électrique de quelques cristaux hydratés tels que $SO_4Cu.\ 5\,OH_2$; $SO_4Ca.\ 2\,OH_2$; $SO_4Fe.\ 7\,OH_2$; $(SO_4)_2\,CrK.\ 12\,OH_2$ et $Fe(CN)_6K_4, 3\,OH_2$. La conductivité électrique de ces cristaux augmente avec la température, puis décroît anormalement à leur température de déshydratation, et la conductivité électrique des cristaux hydratés est plus élevée que celle des anhydrides. La variation de conductivité électrique de ces cristaux suit généralement la loi $\log \sigma = B + A/T$, suivie par les diélectriques ordinaires, après perte de l'eau de cristallisation, sauf dans le cas de l'alun de chrome. L'eau de cristallisation joue dans la conduction électrique un rôle aussi important que les impuretés dans les semi-conducteurs.

Sur la viscosité magnétique des cristaux simples de fer; NISHINA T. (*Sc. rep. Tohoku*, 1939, **28**, 217-224). — On a déterminé la viscosité magnétique dans des tiges cylindriques, de cristaux simples de Fe par la méthode magnétométrique à la température de N_2 liquide, soit — 195°,7. Les axes de ces tiges coïncident approximativement avec la direction des axes principaux du cristal, soit [100], [110] et [111]. Il faut un temps défini pour réaliser un réarrangement du domaine magnétique élémentaire d'une substance ferromagnétique dans un champ magnétique faible. Ainsi les liaisons d'un domaine élémentaire varient plus ou moins au cours de la magnétisation.

Sur l'orientation des molécules d'eau dans le gypse; AYNARD R. (*C. R.*, 1940, **211**, 647-650). — Une étude précise des spectres Raman de $SO_4Ca.2\,OH_2$ a permis d'observer deux bandes à 3.404 et 3493 cm^{-1}. Une méthode fondée sur une rotation du cristal autour d'un axe choisi avec un enregistrement microphotométrique des spectres diffusés a permis de supposer en première approximation que le plan des molécules d'eau est parallèle au clivage fibreux, avec l'un des traits de valence suivant l'axe binaire et l'autre trait perpendiculaire à cet axe. Cette hypothèse rend compte des phénomènes expérimentaux concernant la bande antisymétrique 3493 cm^{-1}.

Influence de la forme des particules des pigments blancs sur l'opacité. Sulfure de zinc aciculaire sous forme de Wurtzite; DEPEW H. A. et EIDE A. C. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 537-540). — Les particules aciculaires ont un pouvoir couvrant bien supérieur à celui des particules rondes. Cette remarque, observée sur OZn et SZn, doit pouvoir également s'appliquer aux autres pigments blancs.

Structure cristalline et propriétés magnétiques de l'holmium métalique; BOMMER H. (*Z. anorg. Chem.*, 1939, **242**, 277-280). — On a déterminé la structure à partir des radiogrammes établis par la méthode de Debye-Scherer.

Structure cristalline du sulfamate de potassium; BROWN C. J. et COX E. G. (*J. Chem. Soc.*, 1940, p. 1-10). — La structure cristalline a été déterminée complètement au moyen d'une synthèse de Fourier à trois dimensions. Les trois atomes d'oxygène et l'atome d'azote dans le groupe $[NH_2.SO_3]'$ sont disposés presque comme les sommets d'un tétraèdre autour de l'atome de soufre, les longueurs de liaison étant S-O = 1,44 Å et S-N = 1,57 Å (±0,03 Å dans les deux cas). La structure paraît purement ionique et il n'y a pas de preuve de l'existence de liaisons en croix entre anions voisins. Bien que la position des atomes d'hydrogène ne puisse être déterminée directement, il y a de très fortes présomptions pour qu'ils soient liés aux atomes d'azote et non aux atomes d'oxygène.

Sur le spectre des rayons X du pentachlorure de phosphore cristallisé; DE FICQUELMONT A. M., WETROFF G. et MOUREU H. (*C. R.*, 1940, **211**, 566-568). — Les auteurs ont analysé le diagramme de poudre de Cl_5P obtenu avec le rayonnement Kα du cuivre et ont trouvé comme valeurs des paramètres $a = 9{,}3_5$ Å et $c = 7{,}4_8$ Å, résultats en accord avec ceux de Powell, Clark et Wells (*Nature*, 1940, **145**, p. 149). La structure est à maille quadratique simple. Le groupe de recouvrement le plus probable est l'un des trois groupes C^3_{4h}, C^4_{4h} et D^7_{4h}, ce qui exclut pour le cristal la possibilité d'une structure à molécules covalentes, hexaédriques, et impose l'hypothèse d'une structure ionique, qui serait la structure $(Cl_4P)^+(Cl_6P)^-$, proposée par les auteurs cités, au cas où le groupe de recouvrement serait bien C^3_{4h}.

Examen aux rayons X du nitrure de titane. III. Examen par la méthode des poudres; BRAGER A. (*Acta. Phys. Chim. U. R. S. S.*, 1939, **11**, 617-632). — Les 2 processus de formation du nitrure de Ti : *a*) décomposition thermique de Cl_4Ti, NH_3 ; *b*) en phase gazeuse $Cl_4Ti + NH_3$ conduisent à la même structure cristalline type ClNa. Une détermination précise du paramètre du réseau montre qu'il varie de 4,21 à 4,235 Å par élévation de température. On établit la présence de Ti aux places libres du réseau : 1° par analyse chimique 2°) par mesure de densité; 3°) par mesure d'intensité; 4°) par augmentation du paramétre. On montre que la proportion des places de titane occupées par des atomes croît par élévation de T°, elle tend vers un pour 1400–1600°C. A cette température le rapport $\frac{Ti}{N}$ dans les échantillons est voisin de l'unité, alors que la densité et le paramètre tendent vers leurs valeurs maxima. Le chauffage jusqu'au point de fusion n'affecte pas la structure. De ce fait à 1400-1680° C. le réseau du nitrure devient complet. La fusion est accompagnée de la dissociation et la formation d'un système binaire.

Etude par rayons X des phtalocyanines. IV. Analyse quantitative direct du composé du platine; MONTEATH ROBERTSON J. et WOODWARD I. (*J. Chem. Soc.*, 1940, p. 36-48). — En substituant un atome à nombre atomique élevé en un point quelconque d'une structure organique complexe on peut utiliser une méthode directe d'analyse par rayons X : ceci a été souvent utilisé mais rarement de façon quantitative. La discussion théorique montre que le champ d'application de la méthode est presque illimité, mais il y a au point de vue pratique de sérieuses difficultés. On fait un essai critique de la méthode par l'analyse de la phtalocyanine de Pt, $C_{32}H_{16}N_8Pt$, avec mesures quantitatives d'intensité, corrections d'absorption, effets de diffraction, etc... Les positions des atomes (sauf H) ont été déterminées à moins de 0,05 Å. à l'aide d'une double série de Fourier de 302 termes. La structure moléculaire, est comme prévu, entièrement semblable à celle des autres membres de la série, avec quelques petits écarts dans les dimensions dus à la présence de l'atome Pt. La structure cristalline est cependant différente du fait de l'arrangement différent des molécules, leurs plans étant moins inclinés sur le plan (010) (26°5 au lieu de 44°,2). On peut considérer la structure comme une forme polymorphe de celles précédemment décrites dans la série.

Etude de pellicules amorphes par la méthode de diffraction électronique. II ; Yamaguchi S, (*Scient. Papers Tokyo*, 1940, **38**, 81-85). — La pellicule amorphe d'une solution saturée de Cl_2Zn donne un diagramme de diffraction électronique caractéristique de sa structure. L'auteur utilise le même procédé expérimental pour l'étude de Br_2Zn dont il obtient 3 diagrammes de diffraction électronique : l'un (*a*) avec une solution saturée aqueuse de Br_2Zn, les deux autres (*b*) et (*c*) avec les cristaux. Le diagramme (*a*) présente 4 halos concentriques, tandis que les diagrammes (*b*) et (*c*) fournissent de minces anneaux, les halos du premier semblant s'être décomposés en doublets, sauf pour le 1[er] halo. Les anneaux du diagramme (*c*) sont plus minces que ceux de (*b*), ce qui indique une structure cristalline plus avancée. Or, une solution de Br_2Zn donne par cristallisation, des sels de formules :



$Br_2Zn, 3OH_2$, $Br_2Zn, 2OH_2$, et Br_2Zn.

Les anneaux fins des diagrammes (*b*) et (*c*) provenant directement des halos fournis par la solution de Br_2Zn, semblent indiquer la présence d'eau de cristallisation dans les cristaux étudiés, D'autre part, la marge de température (0° à 30°) où apparaissent les cristaux de $Br_2Zn, 2OH_2$, exclut l'existence de Br_2Zn et $Br_2Zn.3OH_2$, dans les conditions de l'expérience (33° C). L'auteur conclut donc à des diagrammes de diffraction fournis par $Br_2Zn. 2OH_2$, mais ce fait nécessiterait confirmation par un examen aux rayons X. Le diagramme des halos fournis par la solution de Br_2Zn étant conforme à celui des anneaux fournis par les cristaux de $Br_2Zn. 2OH_2$, la structure interne de la pellicule amorphe doit être sensiblement la même que celle des cristaux de $Br_2Zn, 2OH_2$.

Examen par diffraction des rayons X de cotons nitrés par l'acide nitrique en vapeurs ; Champetier G. et Foex M. (*C. R.*, 1940, **211**, 468-470). — Des nitrocelluloses ont été préparées par action de vapeurs sèches de NO_3H pur sur des linters de cotons, sous une pression de 35 à 70 mm de Hg et à des températures comprises entre 36 et 55° ; le taux d'azote variait entre 6,3 et 13,9 0/0. Le cliché de diffraction aux rayons X du nitrocoton aux taux d'azote maximum montre un cercle net et intense Γ_1 ($d_1 = 6,9$ Å) et deux autres cercles nets et distincts Γ_2 ($d_2 = 4,5$ Å) et Γ_3 ($d_3 = 3,5$ Å) Pour les taux compris entre 13.87 et 10,89, Γ_1 ne change pas, autrement dit les chaînes cellulosiques restent parallèles et d'écartement constant dans leur plan, mais Γ_2 et Γ_3, tout en conservant un diamètre invariable, perdent leur netteté ; les plans réticulaires qui coupent l'axe de fibre sont donc d'autant moins bien définis que le taux de nitration est plus faible. Enfin les produits faiblement nitrés apparaissent comme des mélanges de cellulose inaltérée et de produits nitrés à taux d'azote élevé. Les nitrocelluloses préparées par action de vapeurs de NO_3H sont donc, à l'opposé des nitrocellulloses sulfonitriques, des produits hétérogènes ; seul est homogène le nitrocoton à 13,9 0/0 obtenu par nitration prolongée.

Le réseau du caoutchouc ; Misch L. C. et van der Wyk A. J. A. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 127). — Annonce d'une publication ultérieure détaillée sur le sujet déjà étudié car toutes les cellules unité envisagées précédemment donnent une densité de rayons X qui est plus élevée que la densité mesurée. Le réseau est pseudo-rhombique.

CINÉTIQUE ET ÉQUILIBRES CHIMIQUES. THERMOCHIMIE

Sur un mécanisme possible de l'influence de la pression sur la cinétique des réactions en chaînes gazeuses ; Stupochenko E. V. (*Acta. Phys. Chim. U. R. S. S.*, 1939. **11**, 555-570). — Examen théorique supposant la formation de composés intermédiaires complexes. Conditions expérimentales de la détection de « l'effet de croix ».

La décomposition de l'ammoniac par le catalyseur à base de fer. — Rapport préliminaire ; Seya K. (*Rev. Phys. Chem. Japan*. 1939, **13**, 137-144). — Etude de la décomposition de $2 NH_3$ en $N_2 + 3 H_2$ en présence de Fe réduit agissant comme catalyseur. On a mesuré la vitesse de décomposition entre 390 et 430° C par la variation de pression. D'après la courbe $K'_m = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ en fonction de $v = \frac{x}{t}$, la réaction est très complexe et semble procéder dans l'ordre suivant : une réaction de forme retardée, une réaction d'ordre zéro, puis encore une réaction de forme retardée. L'action retardatrice du début serait due au fait que NFe_x formé sur la surface du catalyseur recouvre les centres les plus actifs.

La décomposition de l'ammoniac par le catalyseur à base de fer mélangé à O_3Al_2 et OK_2 ; Kiyama R. (*Rev. Phys. Chem. Japan*, 1939, **13**, 125-136). — Etude de l'influence de la concentration des composants d'un catalyseur formé de O_4Fe_3, O_3Al_2 et OK_2 sur la réaction de décomposition catalytique de NH_3. En appliquant la formule de Langmuir à la surface formée de trois parties d'activités différentes, la réaction de décomposition se produit dans l'ordre suivant : une réaction de forme retardée, une réaction du premier ordre, et une réaction d'ordre zéro ou très faible. En faisant varier les pourcentages des composants, on a effectué les mesures de vitesse de réduction, d'adsorption de H_2 et de N_2, et on a étudié les relations existant entre les coefficients d'activité et d'adsorption de H_2 et de NH_3 et l'influence de la vitesse de décomposition par H_2 et N_2. On a envisagé enfin, dans l'empoisonnement par CO, l'élimination de CO par oxydation et réduction, et la réactivation des centres actifs au cours de la réaction.

Oxydation à haute température de l'oxyde de carbone catalysée par une surface de quartz ; Kondo Y et Toyama O. (*Rev. Phys. Chem. Japan*, 1939, **13**, 166-175). — Etude statique de la cinétique de la réaction entre CO et O_2 dans la région de températures au-dessus de la limite supérieure d'explosion dans un vase de quartz. La vitesse de réaction est nettement influencée par le traitement subi par ce vase. L'addition de CO_2 a peu d'effets sur la vitesse d'oxydation. Un excès de CO retarde la réaction tandis qu'un excès de O_2, même important, la favorise. La vapeur d'eau joue le rôle de puissant inhibiteur ; toutefois, son pouvoir d'action tombe rapidement lorsque sa pression croît. L'énergie d'activation de la réaction en l'absence de vapeur d'eau est d'environ 7.000 calories par molécule. Ces résultats diffèrent considérablement de ceux de Hinshelwood (*Proc. Roy. Soc. A.*, 1932, **137**, 87), et sont interprétés par un mécanisme hétérogène d'interaction bimoléculaire des deux corps adsorbés sur les parois du vase, les effets retardateurs de OH_2 et de CO étant dus à leur forte adsorption. L'application de la théorie cinétique ordinaire dans les catalyses hétérogènes s'accorde très bien avec les différents aspects de la réaction, les quelques complications trouvées étant sans doute dues à l'inhomogénéité de la surface de quartz.

Cinétique de la réaction entre le sulfoxyde de carbone et l'ammoniac ; Selivanova A. S. et Syrkin J. K. (*Acta. Phys. Chim. U. R. S. S.*, 1939. **11**,

647-656). — Etude en phase gazeuse. La réaction est hétérogène et a lieu sur les parois de l'enceinte. Une équation de vitesse de réaction du 2° ordre représente le mieux les résultats. Il y a deux stades, le premier qui détermine la cinétique est un stade lent consistant en une interaction entre une molécule NH_3 et une de COS avec formation du composé intermédiaire $SCONH_3$ qui réagit rapidement avec NH_3 en donnant NH_4SCONH_2. La réaction est caractérisée par un faible facteur stérique de l'ordre de $10^{-7}/10^{-8}$ qui peut-être interprêté par la théorie de l'état de transition. La vitesse de réaction décroît par augmentation de la température. L'énergie d'activation est négative et voisine de 2000 cal. Les produits de décomposition de NH_4SCONH_2 retardent la réaction comme le montre le fait que la vitesse tombe si l'essai est répété sans nettoyage de l'enceinte. La décomposition cesse dans le vide à 50° C avec formation d'urée, NH_3, COS et SH_2. La réaction inverse a lieu partiellement avec formation nouvelle d'urée et de SH_2.

Réaction entre l'hydrogène atomique et l'azométhane; Henkin H. et Taylor H. A. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 1-7). — A 27° C la seule réaction est une addition sur l'azote de la double liaison qui donne de la *s*-diméthylhydrazine par un mécanisme dont l'énergie d'activation maximum est 3/4 k/cal. A 110° C il y a en outre une rupture de liaison C-N dans l'azométhane et de la liaison N-N dans l'hydrazine fournissant du méthane et de la méthylamine respectivement. L'énergie d'activation de chaque rupture semble être de 8 k. cal environ. A 195° C se produit une réaction additionnelle impliquant l'association de radicaux méthyle avec l'azométhane.

Polymérisation du chloroprène I. Influence de l'hydroperoxyde de tétraline sur la cinétique de la polymérisation du chloroprène en phase condensée; Medwedew S., Chilikina E. et Klimenkov V. (*Acta. Phys. Chim. U. R. S. S.*, 1939, **11**, 751-766). — On montre que la formation de produits insolubles (appelés formes μ) est accompagnée d'une augmentation du processus. Le caractère autocatalytique de la réaction s'explique par les réactions entre le polychloroprène et le monomère qui conduisent à des particules de polychloroprène ramifié. La vitesse totale de polymérisation peut être considérée comme la somme des vitesses de deux processus en chaîne: 1) polymérisation en ligne, 2) polymérisation en chaîne. La vitesse du premier croît par addition d'hydroperoxyde de tétraline et est proportionnelle à sa concentration. L'énergie d'activation est $\varepsilon_{k_1} = 10,5$ kg. cal soit sensiblement moins que celle de la polymérisation thermique $\varepsilon = 20,2$ kg. cal. Dans le second processus l'hydroperoxyde de tétraline n'a aucune influence. Les énergies d'activation sont égales.

Polymérisation thermique du styrène et son inhibition; Stanley G. Foord (*J. Chem. Soc.*, 1940, p. 48-56). — On examine l'influence d'un grand nombre de composés organiques sur la vitesse de polymérisation du styrène pur; selon l'introduction d'une période d'induction ou d'un retard on les classe en inhibiteurs ou retardateurs et une généralisation est établie. Examen détaillé d'une série d'inhibiteurs forts dont la benzoquinone, et mesures quantitatives sur l'extension des périodes d'induction en liaison avec la théorie de la cinétique de stabilisation par les inhibiteurs, selon laquelle on suppose que l'inhibiteur réagit avec les molécules de styrène activées qui donnent normalement naissance aux chaînes.

Etude des polymères. IV Détermination des constantes de polymérisation; Marei F. (*Acta. Phys. Chim. U. R. S. S.*, 1939, **11**, 549-554). — On montre théoriquement la possibilité de déterminer les constantes des réactions de rupture et de croissance des chaînes par observation des variations du degré moyen de polymérisation avec le temps. On obtient les deux énergies d'activation U_2 et U_1. On conclut d'après les valeurs de k_2 et k_1 que la réaction de croissance des chaînes doit procéder 10^{-3} fois plus vite que la réaction de rupture.

Fluctuations statistiques dans les réactions autocatalytiques; Delbrück M. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 120-124). — Les équations différentielles décrivant les fluctuations statistiques d'un mécanisme de réaction autocatalytique simple sont posées et résolues. On trouve que les fluctuations approchent d'une valeur limite constante quand la quantité du produit de réaction est importante comparée à celle qui démarre la réaction. Les fluctuations relatives qui proviennent du mécanisme de réaction sont alors égales à l'inverse de la racine carrée du nombre initial de particules. Réciproquement la fluctuation dans le temps nécessaire pour atteindre le seuil de réaction approche aussi d'une valeur limite pour les seuils élevés. Cette valeur limite est plus grande que l'unité de temps si la réaction est initiée par une particule, et devient égale à l'inverse de la racine carrée du nombre de particules initiales, si ce nombre est grand.

Valeur de l'énergie d'activation des sels ioniques; Lesutjewa A. A. (*Acta. Phys. Chim. U. R. S. S.*, 1939, **11**, 861-864). — L'énergie d'activation des sels ioniques du type ClNa est égale à la somme des chaleurs de fusion et de l'énergie d'interaction de Van der Waals, ceci n'étant vrai que pour les sels qui ne sont pas fortement polarisés.

Cinétique de la réaction entre l'éthylène glycol et le tétra-acétate de plomb; Bell R. P., Sturrock J. G. R. et Whitehead R. L. St. D. (*J. Chem. Soc.*, 1940, p. 82-84). — Etude faite en solution dans l'acide acétique entre 18° et 45°. La réaction est du premier ordre par rapport à chaque réactif et suit l'équation d'Arrhénius avec un facteur stérique voisin de 1. On suppose que ce facteur stérique élevé dans une réaction entre deux molécules non chargées est en liaison avec un mécanisme comportant des radicaux libres plutôt que des ions.

Vitesses absolues des réactions hétérogènes. II. Réactions d'électrodes; Kimball G. E. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 199-204). — L'expression résultante de la vitesse d'une réaction d'électrode comprend à la fois les réactions d'activation contrôlée et de diffusion contrôlée. Discussion du problème de l'influence de la vitesse d'agitation sur la vitesse de réaction. Les résultats sont appliqués à la théorie des réactions sur électrodes « flottantes » c'est-à-dire les solutions de métaux dans les acides; dans ce cas l'expression de la vitesse est très complexe et ne peut être évaluée que dans des cas spéciaux. Elle dépend non seulement de la concentration des principaux réactifs, mais aussi de la concentration ionique dans la solution.

Sur la chimisorption de l'anhydride carbonique par le fer réduit. III. Considérations thermodynamiques sur la chimisorption; Kawakita K. (*Rev. Phys. Chem. Japan*, 1939, **13**, 87-95). On considère la possibilité des réactions pouvant se produire dans la chimisorption de CO_2 par Fe réduit du point de vue thermodynamique. On en déduit les équations de variations d'énergie libre dans le système Fe-CO_2 et on calcule ces valeurs à 360° C. CO est identifié comme produit intermédiaire de la réaction par réduc-

tion d'une solution de Cl_2Pd. De même, Fe_3O_4 est identifié par ses propriétés magnétiques. La chimisorption de CO_2 par Fe réduit comprend donc 4 réactions successives :



$$Fe + CO_2 = OFe + CO \quad (1)$$



$$3OFe + CO_2 = O_4Fe_3 + CO \quad (2)$$



$$3Fe + 4CO_2 = O_4Fe_3 + 4CO \quad (3)$$



$$2CO = C + CO_2 \quad (4)$$

et la réaction apparente finale est :



$$3Fe + 2CO_2 = O_4Fe_3 + 2C$$

Sur la période d'induction dans les explosions thermiques ; Frank-Kamenetzky D. A. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 125-126). — D'après l'auteur, les chaleurs de réactions calculées par Allen, Campbell et Rice (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 2212) pour l'éthyl azide et par Campbell et Rice (*J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 700) pour le nitrate de méthyle sont trop élevées. Selon lui la seule méthode précise pour comparer la théorie des explosions thermiques avec les résultats expérimentaux est de calculer la limite d'explosion thermique en utilisant les lois du transfert thermique (*Acta Phys. Chim. U. R. S. S.*, 1939, **10**, 366) cette méthode montre définitivement que l'explosion du nitrate de méthyle est véritablement une explosion thermique.

Inflammation spontanée des mélanges hexane. air ; Jantovsky S. A., Kravetz B. A. et Sokolik A S. (*Acta. Phys. Chim. U. R. S. S.*, 1939, **11**, 721-750). — En faisant varier les conditions de nettoyage de l'appareil on voit que l'apparition de « pression minima » à la limite de la courbe correspondant à la zone de basse T doit être attribuée soit à la « contamination » du mélange frais par les gaz résiduaires (en particulier les aldéhydes, les peroxydes qu'ils contiennent) soit par une arrivée plus lente du mélange réagissant dans l'enceinte. Avec un appareil parfaitement propre et une admission rapide du mélange on voit la valeur de p_{lim} augmenter lorsque la T° diminue. CO_2 possède une action retardatrice très nette sur l'inflammation spontanée, analogue à celle de $PbEt_4$. Cet effet semble lié à l'adsorption sur les parois et au retard de ramification des chaînes, qui est une des causes des propriétés anti détonantes des gaz résiduaires dans les moteurs à combustion interne. La diminution du retard n'a lieu que lorsque les conditions expérimentales permettent la contamination du mélange frais par les produits d'oxydation de préflamme. En même temps le coefficient de T décroît considérablement en accord avec l'étroit rapport signalé antérieurement entre le coefficient de température et la valeur du choc du combustible. L'étude de l'influence de la vitesse à laquelle le mélange est admis dans l'enceinte sur le temps de retard a aidé à élucider la principale cause des fluctuations accidentelles de ce retard dans la zone des basses températures.

Etudes sur la luminescence cathodique de composés solides minéraux contenant du manganèse ; Iwase E. (*Scient. Papers Tokyo*, 1940, **38**, 67-80). — L'auteur étudie l'influence du manganèse sur la luminescence de composés minéraux excités par le bombardement cathodique. La quantité de Mn ajoutée varie de 0,003 0/0 à 0,277 0/0 et les composés minéraux sont divers : oxydes, sulfates, phosphates, borates et silicates. *Oxydes.* — L'effet du manganèse est prépondérant sur l'oxyde de magnésium, dont il provoque une luminescence rose ou rouge orangé. L'action est nulle sur les oxydes de Ca, Sr, Ba, Cd. *Sulfates.* — Importante sur les sulfates de Mg, Zn, Cd, Ca, l'influence du manganèse est moins active sur ceux de Al, Pb, Sr, Ba, et nulle sur ceux de Ce, Tl, Th et Fe. Pour Zn, la luminescence, rose pour une teneur en manganèse de 0,003 0/0, passe à l'orange pour une teneur de 0,277 0/0. *Phosphates*, — L'action est nulle sur les phosphates de Cu, Cr, Fe, Co, mais importante sur ceux de Mg, Ca et Zn. La luminescence du calcium passe du rose au jaune intense quand la teneur en manganèse augmente. *Borates.* — Très active sur les borates de Mg et Zn, l'influence du manganèse est nulle sur ceux de Ba, Pb et Cu. *Silicates.* — L'action est prépondérante sur le silicate de Zn. avec un maximum d'intensité pour 535 $m\mu$ pour l'orthosilicate. Parmi tous ces composés, ce sont les sels de magnésium qui subissent le maximum de variation de couleur par l'addition de manganèse, cette couleur aboutissant au rouge intense. Pour Ca, Cd et Mg, les silicates et les phosphates d'un même métal fournissent la même couleur. La longueur d'onde de la luminescence cathodique due au manganèse va en diminuant quand on passe du silicate ou du phosphate au borate du même métal. L'effet du manganèse est négligeable sur les composés de Ba et Sr.

Spectre d'émission de la flamme oxhydrique et son mécanisme de réaction. I. Formation de molécules d'eau activées aux états vibratoires les plus élevés ; Kitagawa T. (*Rev. Phys. Chem. Japan*, 1939, **13**, 96-107). — Etude dans la région visible du spectre d'émission de la flamme de O_2 brûlant dans une atmosphère de H_2. On trouve un certain nombre de raies d'émission complexes dans le domaine de longueurs d'ondes de 7000 à 5500 Å . Le spectre d'absorption de la vapeur d'eau sous 4 atmosphères et 8 mètres d'épaisseur donne entre 6500 et 5800 Å plusieurs raies d'absorption de vibration-rotation qui se rapprochent des raies d'émission rouges de la flamme oxhydrique. On en déduit que les raies d'émission rouges de la flamme oxhydrique contiennent le spectre d'émission des raies de vibration rotation de la molécule OH_2 dont les états vibratoires sont les états (3, 2, 0), (1, 4, 0), (1, 3, 2), (3, 1, 1), (1, 3, 1), dont le maximum d'énergie vibratoire est d'environ 50 k. calories. Le mécanisme de formation de la molécule de OH_2 activée est basé sur une réaction en chaîne.

Fluorescence et oxydation dans les systèmes à noyaux conjugués ; Weiss J. (*Nature*, 1940, **145**, 744-745). — La fluorescence des systèmes à noyaux conjugués est essentiellement due à la présence d'électrons mobiles, qui sont aussi en liaison étroite avec les propriétés chimiques de ces substances. On en déduit les structures de quelques peroxydes d'hydrocarbures et de l'oxyde graphitique, et on suggère un mécanisme probable de l'action des hydrocarbures cancérigènes.

Fluorescence du diacétyle ; Almy G. M., Fuller H. Q. et Kinzer G. D (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 37-45). — Le diacétyle en phase vapeur ou en solution dans l'eau présente une lumineuse fluorescence verte lorsqu'on l'excite par de la lumière de sa bande d'absorption dans le violet et le proche ultra-violet. Des mesures précises montrent que le spectre est le même que celui de la fluorescence de l'acétone en phase vapeur excitée par λ 3130. Le spectre n'est pas influencé par des variations de pression (0,1 mm à 50 mm) de T (10° C à 100° C) de λ (3650 Å à 4358 Å), de la quantité d'oxygène ajouté pour éteindre fortement la fluorescence. L'intensité de fluorescence est constante dans le temps avec une faible excitation. Le rapport de l'intensité de fluorescence à la lumière absorbée est indépendant de la pression et l'intensité de la fluorescence est linéairement proportionnelle à l'intensité excitante, à pression constante. La fluorescence est éteinte par O_2,

l'intensité est réduite de moitié à 0,013 mm d'oxygène. La loi de Stern-Volmer est suivie dans un domaine de pressions d'oxygène dans lequel la fluorescence baisse de 20 0/0 en intensité sans oxygène ; à plus haute pression l'on tombe plus rapidement que prévu. L'oxygène est brûlé, probablement dans le processus d'extinction, et la fluorescence reprend sa pleine intensité. A partir de la courbe d'extinction et de mesure de diffusion des molécules excitées dans l'obscurité, on calcule que la durée de vie de la molécule fluorescente est d'environ 10^{-5} sec. On peut comprendre ces résultats en supposant que la molécule de diacétyle est fluorescente après excitation et redistribution (spontanée ou par collision) de l'énergie de vibration. Dans le cas de l'acétone la fluorescence croît à partir d'une intensité pratiquement nulle, si le diacétyle est additif; elle est excitée non par la lumière mais probablement par des collisions avec l'acétone excitée ou avec des radicaux se combinant. Les expériences de diffusion ne peuvent guère se concilier avec l'hypothèse que l'émission observée avec le diacétyle pur est un spectre de recombinaison.

Extinction et transfert d'énergie de vibration dans le spectre de fluorescence de S_2 ; Durand E. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 46-51). — La fluorescence ultra-violette de S_2 est provoquée par les raies 2928 et 2937 Å du spectre d'étincelles du Mg. Une progression de résonance de Wood est observée avec S_2 pur seul, mais l'addition de quelques millimètres d'un gaz rare quelconque provoque une variation de fluorescence due à l'extinction et au transfert de l'énergie de vibration et de rotation. Les rendements par collision pour l'extinction et pour le transfert vibrationnel sont voisins de 1 et présentent le même rapport avec le poids atomique du gaz rare additionnel, avec un minimum pour Ar ou Kr. Comparaison avec les résultats obtenus par d'autres méthodes. L'extinction a lieu par addition de deux quanta d'énergie vibrationnelle à S_2, suivie de rupture due à une prédissociation.

Recherches sur l'action chimique des décharges électriques. XVII. Production de l'acétylène dans les mélanges de méthane et d'hydrogène par l'arc électrique à différentes fréquences; Briner E., Desbaillets J. et Jacob J. P. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 1570-1578). — Utilisation de méthodes de travail décrites antérieurement pour étudier la production de C_2H_2 à l'aide de l'arc électrique en basse et hauts fréquence. On montre l'influence de la composition des gaz, de leur vitesse, de leur pression et de celle de la fréquence, de la tension, de l'ampérage. L'accroissement de la fréquence qui permet de maintenir un arc stable tout en diminuant la puissance mise en jeu a conduit à de fortes améliorations de rendement : pour une fréquence de 10^7 périodes/seconde, on dépense 8 kwh par m^3 de C_2H_2 produit, rendement supérieur à ce qu'on avait obtenu jusqu'à présent.
(Français.)

Mesures spectroscopiques sur CN gazeux. I. Dissociation dans la décharge électrique ; White J. U. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 79-90). — Les radicaux libres CN à l'état gazeux sont formés dans la décharge électrique à travers le cyanogène. En utilisant une étincelle très intense à basse pression comme fond, les bandes 0,0 et 1,1 de la transition $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Sigma$ de CN ont été observées en absorption à de courts intervalles de temps après la fin de la décharge. Les intensités des raies des bandes étaient mesurés au microphotomètre et à l'aide de la courbe caractéristique de la plaque photographique. Elles sont corrigées du fait de la résolution incomplète du spectrographe. Les concentrations relatives de CN sont calculées à l'aide des sommes des intensités des raies. La vitesse de disparition de CN après la fin de la décharge est la même dans un large domaine de pression et par dilution avec Ar. En tous cas cette disparition est exponentielle avec une demi-vie moyenne de 11 millisecondes. La demi-vie du premier état de vibration excité est de 3 millisecondes, et pendant ce temps 10.000 collisions ont lieu. Par dilution de CN avec Ar jusqu'à ce que les bandes CN ne soient pas plus longtemps visibles la pression partielle de CN peut être calculée en supposant qu'au voisinage de ce point tout le cyanogène présent est observé sous la forme CN. La pression minimum détectable de CN est de l'ordre de 2×10^{-6} mm. La valeur absolue de f dans la transition $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Sigma$ est 0,026 ($\pm$ 0,006). En utilisant le coefficient d'absorption absolue et la distribution de T observée dans un arc au charbon on calcule que la pression partielle de CN présent dans un arc est de l'ordre de 10 mm.

La diffusion des gaz dans les corps solides, recherches sur l'oxyde de fer et l'alumine ; Grave G. et Koch H. W. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 984-995). — Les catalyseurs à base de O_3Fe_2 + 10 mol 0/0 O_3Al_2, qui n'ont pas été préalablement chauffés, subissent une modification au-dessus de 600° quand on élève progressivement leur température. La densité de O_3Fe_2 pur, ou de $O_3Fe_2 + O_3Al_2$, progressivement chauffés, augmente jusqu'à 5,1, vers 600° ; la même densité est atteinte par un chauffage prolongé à 450°. La présence de O_3Al_2 augmente la porosité de O_3Fe_2 et par suite le pouvoir absorbant. Le dégagement de gaz par chauffage progressif de O_3Fe_2 pur reste constant jusqu'à la température de 620° environ ; pour $O_3Fe_2 + O_3Al_2$ il reste constant jusqu'à vers 820°, tout en étant toujours un peu plus élevé que celui fourni par O_3Fe_2 pur. O_3Fe_2 pur et $O_3Fe_2 + O_3Al_2$ se montrent identiques à l'examen par rayons X ; O_3Al_2 doit être à l'état dissous dans O_3Fe_2.

Action catalytique du tétroxyde d'osmium et du chlorure ferrique sur l'oxydation des iodures par le chlorate ; Weber K. et Pichler M. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 415-423). — O_4Os et Cl_3Fe ralentissent l'oxydation des iodures par le chlorate ; les vitesses de réaction en présence de ces catalyseurs ont été déterminées pour diverses concentrations et à différentes températures. L'activité du catalyseur diminue quand la température s'élève. OsO_4 est 70 fois plus actif que Cl_3Fe, à 25°, et 40 fois plus actif à 40°. SO_4Ni et SO_4Mn peuvent également ralentir la réaction.

Analyse thermique de l'action catalytique des colloïdes. I. Décomposition catalytique du peroxyde d'hydrogène par le platine colloïdal ; Suito E. (*Rev. Phys. Chem. Japan*, 1939, **13**, 74-86). — Etude de la décomposition catalytique d'une solution de O_2H_2 par un sol de Pt par la méthode de l'analyse thermique. La concentration de chacun des deux corps est le facteur principal de la réaction. La décomposition se produit en deux stades. La durée du stade initial est pratiquement indépendante de la concentration en O_2H_2 et à peu près inverse de la concentration du sol. Le stade final, qui forme la partie principal de la réaction, est du premier ordre et la constante de vitesse de réaction est proportionnelle au carré de la concentration du sol :

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \, (O_2H_2), \; k_1 \text{ proportionnel à (sol Pt)}^2$$

L'activité du catalyseur colloïdal croît d'abord avec son âge, passe par un maximum puis diminue. La chaleur de décomposition trouvée pour O_2H_2 est de 23,9 calories par molécule-gramme.

Calculs de l'équilibre $2H_2 + CO \rightleftarrows CH_3OH$; Lashakov L. M. (*Acta. Phys. Chim.*, *U. R. S. S.* 1939, **11**,

849-860). — On utilise les constantes de l'équation d'état de Beattie-Bridgeman par H_2CO et CH_3OH et on détermine les volumes spécifiques des mélanges de différentes compositions de ces gaz, les fugacités de H_2, CO et CH_3OH dans le mélange, en tenant compte des écarts par rapport aux lois des gaz parfaits.

Sur la formation et la décomposition des ozonides, considérés du point de vue énergétique; Briner E. (*Helv. Chim.* (*Acta* 1939, **22,** 591-600). — Les transformations que peuvent subir les ozonides, système instable, sont de 2 types : les scissions, réactions dans lesquelles la molécule se scinde en 2 tronçons à à l'endroit de la double liaison et les destructions qui correspondent à des fragmentations plus poussées aboutissant à des molécules simples telles que :



$$CO_2, CO, CH_4, OH_2, HCHO, HCO_2H.$$

Ces deux catégories de décomposition sont toutes deux fortement exothermiques. Elles interviennent simultanément selon une répartition qui dépend de la nature de l'ozonide et des conditions de température, de milieu et de concentration ; il n'est donc pas possible d'obtenir un produit de scission de l'ozonide selon la quantité exacte prévue par l'équation qui représente cette scission. (Français.)

Calculs sur les énergies des hydrocarbures; Kynch G. J., Lloyd E. H. et Penney W. G. (*Nature*, 1940, **145,** 777-778). — Résumé des résultats d'un certain nombre de nouveaux calculs effectués sur les énergies de divers hydrocarbures, leurs distances internucléaires aux états ordinaire et simplement excité, leurs chaleurs de formation et la longueur d'onde approximative de certaines bandes d'absorption. Les principaux hydrocarbures étudiés sont le benzène, le butadiène et d'autres polyènes plus compliqués. Incidemment, on a estimé la chaleur de sublimation du carbone à 170 k. cal. par molécule, avec une approximation $\pm$ 10 k. cal par molécule.

Sels hydratés et deutérates. II. Rapport entre les chaleurs de dissociation et la structure ; Bell J. (*J. Chem. Soc.*, 1940, p. 72-74). — Les chaleurs de dissociation calculées à partir de mesures de pression de dissociation, montrent que le travail nécessaire pour déplacer les molécules d'oxyde de deutérium d'un deutérate est plus grand que celui nécessaire au déplacement des molécules d'eau de l'hydrate correspondant. Ceci est considéré comme une preuve supplémentaire que l'eau dans un hydrate normal est liée par les forces ordinaires de covalence et celles de Van der Waals et non par des anneaux spéciaux de résonance comme les liaisons H. Ce dernier cas est illustré pour l'acide oxalique dihydraté par l'étude de la pression de dissociation de $H_2C_2O_4 . 2OH_2$ et $D_2C_2O_4 . 2OD_2$ (cette dernière est la plus grande). Les chaleurs de dissociation de l'hydrate et du deutérate sont dans ce cas presque identiques, ce qui indique un affaiblissement de la liaison H par introduction du deutérium. L'influence de l'isotope est également mise en évidence par le plus grand volume moléculaire de $D_2C_2O_4 . 2OD_2$; dans les hydrates une contraction du volume moléculaire a lieu en remplaçant OH_2 par OD_2. La détermination des volumes moléculaires de PO_4KH_2 et PO_4KD_2 illustre également la présence de liaison H. On suppose que l'expansion du volume moléculaire par substitution de l'hydrogène par le deutérium peut indiquer la présence de liaisons H mais la réciproque n'est pas nécessairement exacte.

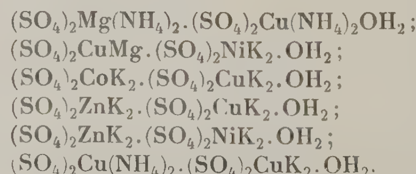
Contribution à l'étude de la thermodynamique du bioxyde de tellure et sa réaction avec le soufre ; Gehlen H. et Gehlen-Keller M. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73,** 1292-1298). — On a déduit, des mesures de f. e. m. de Schumann (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1925, **47,** 356), la chaleur de formation de TeO_2 entre 25 et 45°, —77807 cal, et l'entropie à 25°, 17,57. On a aussi calculé les variations d'énergie libre de la réaction $TeO_2(s) + S = Te(s) + SO_2(g)$, avec S solide, liquide et gazeux jusqu'à 750° ; le coefficient de température est négatif.

L'entropie du diméthyl acétylène à partir des mesures calorimétriques à basse température. Rotation libre dans la molécule de dimétylacétylène ; Osborne D. W., Garner C. S. et Yost O. M. (*J. Chem. Physics*, 1930, **8,** 131). — D'après l'accord entre l'entropie calorimétrique 68,14 cal/degré mol. et celle calculée à partir des résultats moléculaires basés sur l'hypothèse de la libre rotation interne 67,82 cal/degré mol. on conclut que dans les limites d'erreurs expérimentales il n'y a pas d'appréciable barrière limitant la rotation des groupes méthyle l'un par rapport à l'autre.

Entropie des composés à longue chaîne à l'état gazeux ; Huggins M. L. (*J, Chem. Physics*, 1940, **8,** 181-187). — Etude faite à 25° C. L'entropie de translation, calculée classiquement varie avec la longueur de la chaîne selon la relation $S_t = a + b \, l_n n$, L'entropie de rotation de la molécule considérée dans son ensemble, calculée statistiquement, en supposant soit une molécule semblable à une balle, soit quelconque, est également linéaire par rapport à $l_n n$. L'entropie de vibrations internes supposée (Pitzer K. S. (*J. Chem. Physics*, 1937, **5,** 473), fonction additive des contributions des différents types de liaison et angles de liaison obéit à la relation $S_{iv} = a + bn$. L'entropie d'agitation interne, pour des molécules sans rotation, à rotation restreinte, ou à rotation complètement libre est linéaire en n. L'équation établie pour les paraffines à longue chaîne, contenant un seul paramètre variable (en rapport avec le degré de limitation de la rotation autour des liaisons C-C) est en assez bon accord avec les valeurs tirées des résultats sur les chaleurs spécifiques pour les paraffines à courte chaîne.

Calcul des constantes de force dans quelques composés méthylés ; Linnett J. W. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8,** 91-98). — Les calculs sont faits pour l'éthane, les halogénures de méthyle, le cyanure et l'isocyanure de méthyle. La fonction potentielle utilisée est basée sur un champ de forces de valence type comportant l'introduction d'un terme en croix. Le domaine d'application de cette fonction aux molécules est étudié avec l'éthane. On trouve que la constante de force dans la liaison C-C du cyanure de méthyle est beaucoup plus grande que dans l'éthane, ce qui montre que la liaison a le caractère d'une double liaison dans le cyanure comme le supposent Pauling, Springall et Palmer (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939; **61,** 927). On trouve que l'inclinaison de l'angle HCH est constante pour les 4 halogénures de méthyle, des changements ayant lieu avec d'autres composés.

Systèmes ternaires. XXV. Solutions solides de quelques picromérites (1) **à 25° ;** Hill A. E., Durham G. S. et Ricci J. E. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62,** 1031-1036). — Etude à 25° des systèmes ternaires suivants :



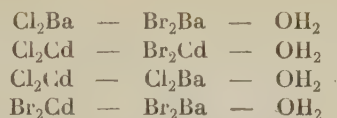
$(SO_4)_2Mg(NH_4)_2 . (SO_4)_2Cu(NH_4)_2OH_2$;
$(SO_4)_2CuMg . (SO_4)_2NiK_2 . OH_2$;
$(SO_4)_2CoK_2 . (SO_4)_2CuK_2 . OH_2$;
$(SO_4)_2ZnK_2 . (SO_4)_2CuK_2 . OH_2$;
$(SO_4)_2ZnK_2 . (SO_4)_2NiK_2 . OH_2$;
$(SO_4)_2Cu(NH_4)_2 . (SO_4)_2CuK_2 . OH_2$.

Dans tous les cas, on a observé une série continue de solutions solides. Tous ces systèmes appartiennent au type I de la classification de Roozeboom (miscibilité complete entre les 2 constituants solides).

(1) Sulfates de la série magnesienne.

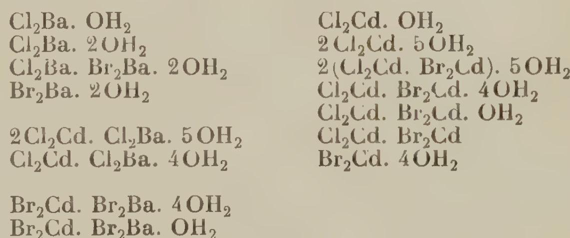
Sur la conductivité électrique, le frottement interne et la tension superficielle du système SO_4H_2-ClO_4H ; USSANOWITSCH M., SUMAROKOWA T. et UDOWENKO W. (*Acta. Phys. Chim. U. R. S. S.*, 1939, **11,** 505-520). — Présentation d'un nouveau procédé de détermination simultanée de ces trois constantes pour tous les systèmes « superacides » connus aux températures de 0,10 et 25°C. On constate graphiquement que le système est caractérisé en l'absence d'action réciproque des composés. On montre que le maximum des isothermes de la conductivité spécifique suivie au moyen d'un excès de ClH provoque une diminution de frottement interne.

L'équilibre salin réciproque $Cl_2Cd + Br_2Ba \rightleftarrows Br_2Cd + Cl_2Ba$. I ; BENRATH A. et LECHNER K. (*Z. anorg. Chem.*, 1940, **244,** 359-376). — Première partie du travail concernant cet équilibre. Etude des systèmes :



Cl_2Ba — Br_2Ba — OH_2
Cl_2Cd — Br_2Cd — OH_2
Cl_2Cd — Cl_2Ba — OH_2
Br_2Cd — Br_2Ba — OH_2

Etablissement des isothermes à 25°, 30°, 35°, 50°, 75°, 100°. Mise en évidence des sels doubles et hydrates suivants :



$Cl_2Ba. OH_2$
$Cl_2Ba. 2OH_2$
$Cl_2Ba. Br_2Ba. 2OH_2$
$Br_2Ba. 2OH_2$

$2Cl_2Cd. Cl_2Ba. 5OH_2$
$Cl_2Cd. Cl_2Ba. 4OH_2$

$Br_2Cd. Br_2Ba. 4OH_2$
$Br_2Cd. Br_2Ba. OH_2$

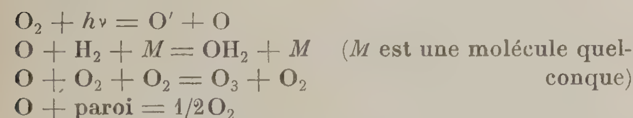
$Cl_2Cd. OH_2$
$2Cl_2Cd. 5OH_2$
$2(Cl_2Cd. Br_2Cd). 5OH_2$
$Cl_2Cd. Br_2Cd. 4OH_2$
$Cl_2Cd. Br_2Cd. OH_2$
$Cl_2Cd. Br_2Cd$
$Br_2Cd. 4OH_2$

PHOTOCHIMIE. PHOTOGRAPHIE

Oxydation photochimique de l'hydrogène ; I. NABANDJAN A. B. (*Acta. Phys. Chim. U. R. S. S*, 1939, **11,** 453-474). — L'oxydation est proportionnelle à l'intensité de la lumière. La vitesse de réaction atteint toujours une valeur définie constante qui dépend de la pression, de la pression partielle d'oxygène et du diamètre du tube. On en déduit une formule théorique qui dans le cas d'un faisceau lumineux de même section que le tube s'exprime :

$$\omega = \frac{\pi J}{\beta}\frac{d^2}{4}(1 - e^{-k O_2 l})\left(1 - \frac{-i J_1(aipd)}{\frac{apd}{2} J_0(iapd)}\right)$$

où ω est la vitesse de réaction, J l'intensité d'irradiation, β la probabilité de rupture des chaînes, d le diamètre du tube, k le coefficient d'absorption de l'oxygène, l la longueur du tube, $a = \sqrt{\frac{3\beta}{4\lambda_0^2 q}}$ où q est le nombre de collisions que subit un atome d'oxygène avant de réagir avec l'hydrogène ; $J_0(ix)$ et $J_1(ix)$ sont respectivement les fonctions de Bessel d'ordre 0 et 1. En utilisant cette équation on trouve que la probabilité pour qu'un atome O_2 réagisse avec un atome H_2 est 10^{-6}, en bon accord avec la valeur obtenue par Harteck et Kopsch qui ont étudié la réaction par la méthode dynamique. Pour les pressions de 20 à 40 mm de Hg les produits de la réactions sont OH_2 et O_3. on calcule les quantités d'eau et d'ozone pour les différentes teneurs en O_2 à l'aide du schéma suivant :



$O_2 + h\nu = O' + O$
$O + H_2 + M = OH_2 + M$ (M est une molécule quelconque)
$O + O_2 + O_2 = O_3 + O_2$
$O + \text{paroi} = 1/2\,O_2$

Les résultats ainsi obtenus sont en accord avec l'expérience. Le rendement quantique a été déterminé pour un mélange $2H_2 + O_2$ et on trouve 2 molécules d'eau et d'ozone pour chaque quantum d'énergie absorbé. On suppose alors que les atomes normaux et les atomes excités jouent à la fois le rôle de centres actifs dans la réaction.

Sur la décomposition photochimique de l'ammoniac ; SHIDA S. (*Rev. Phys. Chem. Japan*, 1939, **13,** 12-30). — Mesure de l'effet de Budde dans diverses conditions au cours de la réaction de décomposition photochimique de NH_3. On a déterminé l'homogénéité de la réaction par la méthode de l'analyse thermique de cet effet. La réaction est remarquablement hétérogène, ce qui signifie qu'il se produit une réaction de paroi. Le produit relatif des quantas, mesuré dans diverses conditions, confirme que le produit des quantas croît au lieu de décroître même en dessous de 100 mm de pression. On en conclut que l'effet des parois latérales augmente ce produit. L'effet de l'addition de N_2 sur la réaction a été aussi étudié : cette addition augmente légèrement le produit des quantas.

Recherches sur la photolyse de l'acétaldéhyde à haute température ; GRAHAME D. C. et ROLLEFSON G. K. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8,** 98-105). — Les résultats de cette nouvelle étude diffèrent dans certains détails des résultats antérieurs de Leermakers J. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, **56,** 1537). La chaleur d'activation expérimentale (8,6 ± 0,3 k.cal) conduit avec une hypothèse à une valeur de 75 k.cal pour la liaison C-C dans l'acétaldéhyde. La réaction entre les radicaux méthyle est exactement bimoléculaire. On donne des valeurs pour l'efficacité quantique relative pour la production de radicaux libres dans l'acétone et l'acétaldéhyde à T élevée pour 2 longueurs d'onde.

Sur le mécanisme de la décomposition photochimique du chlorure de nitrosyle ; NATANSON G. L. (*Acta. Phys. Chim. U. R. S. S.* 1939, **11,** 521-536). — La décomposition a été étudiée à des pressions de ClNO plus basses et avec un plus grand excès de gaz étrangers que dans les expériences de Kistiakowsky (*J. Am. Chem. Soc.*, 1930, **52,** 102). — On trouve que le rendement quantique de la décomposition conserve la valeur 2 dans toutes les conditions expérimentales. Le spectre d'absorption présente six bandes diffuses d'absorption dans la région 630-530 $m\mu$ et contrairement aux dires de Kistiakowsky aucune structure nette n'est révélée dans la région $\lambda < 530$ $m\mu$. On en conclut que la décomposition photochimique de ClNO a lieu par une dissociation primaire de la molécule qui apparaît directement dans la région d'absorption continue et dans la région de structure par bandes dans la prédissociation. Discussion de la prédissociation vibrationnelle de la molécule ClNO.

Orientation des molécules à longue chaîne par des radiations infra-rouges; LECOMTE J. et DUVAL C. (*C. R.*, 1940, **211**, 205-207). — Lorsqu'on irradie avec des radiations du proche infra-rouge un écran sensible à base d'hématoxyline, on constate qu'aussitô après le début de l'irradiation, la transparence de l'écran diminue, vite pendant les deux premières minutes, très lentement au bout d'un quart d'heure d'exposition. Abandonné ensuite dans l'obscurité, l'écran reprend sa transparence initiale et l'expérience peut être répétée indéfiniment. Il ne s'agit pas d'un phénomène chimique mais bien d'un effet d'infra-rouge, qui semble se produire exclusivement avec les corps contenant le noyau flavonol et les préparations a base de sels minéraux, et qui exige obligatoirement le système acétylcellulose-gélatine-colorant : on peut supposer la formation, par action des radiations infra-rouges sur le complexe métal-flavonol et combinaison avec la liaison peptidique de la gélatine et les groupements OH de la cellulose, de molécules à longue chaîne dont l'orientation serait changée par l'irradiation de manière à produire une opacité partielle.

La détermination de la concentration en ions hydrogène dans les révélateurs photographiques et son rapport avec la vitesse de développement; BÜRKI F. et OSTWALT U. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**, 30-47). — Mesures des p_H de différents révélateurs effectuées au moyen d'électrodes à H_2, à Sb et d'électrodes de verre. L'électrode à H_2 donne des résultats douteux dans les solutions contenant SO_3^{--} : l'électrode à Sb n'est pas utilisable dans les solutions contenant des oxyacides et les solutions contenant des *o*-oxyphénols polyvalents donnent des résultats douteux. L'électrode de verre au contraire est utilisable dans tous les cas. On a observé pour les révélateurs à l'hydroquinone, la pyrocatéchine et le pyrogallol que la vitesse de développement est une fonction du p_H. Le facteur de développement de Watkin donne des résultats exacts dans un domaine déterminé de p_H ; il est égal à 10 pour la pyrocatéchine, à 5 pour l'hydroquinone, à 8 pour le pyrogallol. Pour un même p_H, la vitesse de développement varie dans l'ordre suivant : hydroquinone $<$ pyrocatéchine $<$ pyrogallol qui est le même que l'ordre des constantes de dissociation. Les 3 substances sont déjà révélatrices dans des solutions contenant SO_3Na_2 sans addition d'alcali, ce qui s'explique par la dissociation hydrolytique de SO_3Na_2 et la formation de phénolates. On a étudié particulièrement le pyrogallol comme révélateur lent et on a remarqué que la vitesse de développement est fortement influencée par la température et que par addition de métabisulfite de potassium le p_H de la solution est abaissé. (Allemand.)

SOLUTIONS. MÉLANGES LIQUIDES

Détermination des solubilités de l'ozone dans l'eau et dans une solution aqueuse de chlorure de sodium; calcul des solubilités de l'ozone atmosphérique dans les eaux; BRINER E. et PERROTTET E. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**, 397-404). — Les auteurs montrent que la loi de Henry est valable pour les solutions de O_3, de teneurs comprises entre 0,3 et 9 0/00. On a mesuré les valeurs moyennes du coefficient d'absorption à 3,5° C et à 19,8° C pour O_3 dans l'eau, ce coefficient étant défini comme le volume de gaz, réduit aux conditions normales de pression et de température, dissous sous une pression du gaz égale à 1 atm. dans un volume du liquide. On calcule la chaleur de dissolution (3904 cal.) en utilisant ces données et la formule de Clausius-Clapeyron ; on a calculé sur les coefficients d'absorption et de solubilité à 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60° C. On a déterminé la solubilité de O_3 dans une solution aqueuse de ClNa (3.5 0/0) à 3,5 et 19,8° C. On a utilisé les valeurs du coefficient d'absorption pour évaluer la solubilité dans l'eau de O_3 atmosphérique en admettant que ce gaz est à la concentration de 10^{-6} 0/0 dans l'atmosphère. En raison du pouvoir absorbant de l'eau pour O_3, beaucoup plus élevé que pour O_2 ou N_2, on déduit que l'air dissous dans l'eau est près de 20 fois plus riche en O_3 que l'air atmosphérique. (Français.)

Solubilité et chaleur de dissolution de l'ozone dans le tétrachlorure de carbone; BRINER E. et PERROTTET E. (*Helv. Chim Acta*, 1939, **22**, 585-587). — A l'aide de la méthode décrite dans *Ibid.*, p. 397, les auteurs ont mesuré la solubilité de O_3 dans Cl_4C. On a trouvé à 0 et — 12° les coefficients suivants d'absorption de O_3 par Cl_4C : 2,8 et 4,6, La solubilité de O_3 dans Cl_4C est à peu près 5 fois plus élevée que dans OH_2. On calcule pour la chaleur de dissolution dans Cl_4C la valeur 5.900 cal. (Français.)

Sur la solubilité des sels et des mélanges de sels dans l'eau au-dessus de 100°. II: BENRATH A. et BRAUN A. (*Z. anorg. Chem.*, 1940, **244**, 348-358). — Description de la méthode utilisée : emploi de petits tubes scellés. 1. Système : $ClK.NO_3K.OH_2$; construction des isothermes à 150°, 200°, 250°. On obtient un eutectique $ClK.NO_3K$ fondant à 320° et contenant 5 molécules de ClK pour 95 de NO_3K. 2. Système : $ClK.ClO_3K.OH_2$; construction des isothermes à 150°, 175° et 200°. Eutectique $ClK.ClO_3K$ fondant à 336° et contenant 12 molécules de ClK pour 88 de ClO_3K. 3. Système : $ClK.ClO_4K.OH_2$; construction des isothermes à 150°, 175°, 200°, 225°, 250°. Les résultats proviennent tant des expériences nouvelles ainsi réalisées que des données bibliographiques.

Solubilité des oxalates de cadmium et de zinc dans les solutions de sels; VOSBURGH W. C. et BECKMAN J. F. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1028-1031). — Détermination de la solubilité de C_2O_4Cd dans des solutions aqueuses de ClO_4K,$(ClO_4)_2Cd$ et SO_4K_2. L'augmentation de solubilité avec la concentration dans les solutions de SO_4K_2,SO_4Cd et $(ClO_4)_2Cd$ et sa constance dans les solutions de ClO_4K s'expliquent en supposant qu'il se forme des ions $Cd.C_2O_4.Cd^{++}$ et $Cd.C_2O_4.SO_4^{--}$ et en admettant que SO_4Cd est incomplètement dissocié. On explique de même la solubilité de C_2O_4Zn dans les solutions de SO_4Zn en admettant l'existence de $Zn.C_2O_4.Zn^{++}$. Calcul des constantes de décomposition des ions $Cd(C_2O_4)_2^{--}$ et $Zn(C_2O_4)_2^{--}$.

Sur l'étude calorimétrique des solutions aqueuses de quelques sels de potassium; PERREU J., (*C. R.*, 1940, **211**, 136-138). — L'auteur a déterminé au calorimètre de Berthelot les chaleurs différentielles de dissolution de CrO_4K et $Cr_2O_7K_2$ dans leurs solutions aqueuses, les chaleurs de dilutions intégrales, et par la méthode du calorifère les chaleurs spécifiques de ces solutions. Les valeurs trouvées pour la chaleur de saturation des deux sels sont en bon accord avec les valeurs calculées indirectement.

Sur la calorimétrie des solutions aqueuses de quelques sels alcalins; PERREU J (*C. R.*, 1940, **211**, 182-185). — La Note donne les chaleurs initiales et les chaleurs limites des solutions aqueuses binaires de MnO_4K, PO_4H_2K, $C_2O_4K_2.OH_2$, $P_2O_7Na_2.10OH_2$ ainsi que les chaleurs d'addition des solutions saturées.

Sur la calorimétrie des solutions aqueuses de quelques sels d'ammonium et de sodium; PERREU

J. (*C. R.*, 1940, **211**, 256-258). — L'auteur a étudié calorimétriquement vers 18° C., le phosphate monoammonique $PO_4H_2NH_4$, l'alun ammoniacal $(SO_4)_2AlNH_4$, $12\,OH_2$, le bicarbonate et l'acétate de sodium CO_3HNa et CH_3COONa. $3\,OH_2$. Les chaleurs de dilution des solutions concentrées des deux sels ammoniacaux varient très peu avec la concentration ; aussi leurs chaleurs totales de dissolution sont-elles très voisines des chaleurs limites. Les chaleurs de dilution de l'alun et de l'acétate sont positives ; il en résulte que, contrairement à ce qui se passe pour les deux autres sels, leurs chaleurs différentielles de dissolution diminuent quand la concentration augmente.

Mélanges binaires. Calcul des pressions de vapeur partielles à partir de la pression totale ; Boissonnas C. G. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**, 541-547). — Application d'une méthode de calcul donnée dans un mémoire précédent (*Arch. Gén.*, 1937, **54**, 131) pour le calcul des pressions de vapeur partielles des systèmes OH_2, C_2H_5OH et C_2H_5OH, Cl_3CH à partir de la pression totale. Comparaison avec les valeurs expérimentales données par Dobson pour les mêmes systèmes. L'accord est excellent, mais il faut noter pour l'application que la précision est d'autant meilleure que le produit $\frac{p_1N_2}{p_2N_1}$ (p_1 : pression partielle du corps 1, N_1 fraction moléculaire de 1, p_2 : pression partielle de 2, N_2 fraction moléculaire de 2) est plus petit ; c'est ainsi que, lorsque la pression totale P est maximum ou minimum, que la solution est presque idéale et que les 2 composants ont une pression de vapeur voisine à l'état pur, le calcul donne des résultats peu précis. (Français.)

Le coefficient de partage des métaux lourds entre le fer et le sulfure de fer; Noddack W., Noddack I. et Bohnstedt U. (*Z. anorg. Chem.*, 1940, **244**, 252-280). — Etude de la répartition du molybdène, du ruthénium, du rhodium, du palladium, du rhénium, de l'osmium, de l'iridium et du platine entre le fer et le sulfure de fer par l'étude de mélanges fondus au four à vide. Le coefficient du partage est le plus grand pour Pd, puis diminue pour les autres métaux dans l'ordre : Mo, Rh, Pt, Ru, Ir, Re, Os.

ÉLECTROCHIMIE

Etude de la tension de dissociation de la carnallite fondue ; Treadwell W. D. et Cohen A. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**, 1341-1348). — Mesure de la f.é m. de piles constituées par une cathode de Mg et une anode en graphite autour de laquelle circule un courant de Cl_2 ; l'électrolyte est Cl_2Mg fondu avec de la carnallite fondue ; le chauffage est obtenu par un four électrique ; on en déduit que :

$$E_{OMg} = 3{,}181 - 0{,}5616 \times 10^{-3}\,T$$

$$\text{et } E_{Cl_2Mg} = E_{OMg} - \frac{4{,}579}{46148} \log Kp$$

La valeur de K_p ainsi obtenue est en accord avec celle que l'on trouve en admettant l'équilibre de Moldenhauer entre Cl_2Mg, ClK et O_2. Les variations assez grandes de f.é.m. observées quand on ajoute ClK prouvent l'existence des complexes chloromagnésiens dans la carnallite fondue. (Allemand.)

L'augmentation de la dissociation des sels dans l'eau. IX. Sels de calcium et de baryum des acides dicarboxylés ; Topp N. E. et Davies C. W. (*J. Chem. Soc.*, 1940, p. 87-93). — Etude faite par mesures de conductivité dans l'eau à 25° pour huit acides (succinique, adipique, fumarique. maléique, tartrique, malique, *o*-phtalique, isophtalique). Il y a de grosses différences : en solution 0,001 m par exemple le succinate de baryum et l'isophtalate sont presque complètement dissociés, tandis que le sel le plus faible, le tartrate de calcium, est dissocié à 75 0/0 seulement. Les sels de Ba sont plus forts que les sels correspondants de Ca. Si les sels de ces cathions sont rangés par dissociations décroissantes, la disposition des anions n'est pas la même dans les 2 séries ce qui montre que l'ordre n'est pas uniquement régi par le diamètre de l'anion. Les *o*-phtalates sont beaucoup plus faibles que les isophtalates, et les maléates que les fumarates. Les hydroxyacides malique et tartrique donnent des sels plus faibles que les succinates. Il est à noter que le rapport de la mobilité de l'ion intermédiaire HA' à celle de l'ion bivalent A'' est élevé pour tous les sels d'acides faibles de Ca et de Ba.

Détermination des mobilités et des constantes de dissociation au moyen de titrages par conductivité ; Philpot J. P. (Miss), Rhodes E. C. et Davies C. W. (*J. Chem., Soc.*, 1940, p. 84-87). — Discussion théorique montrant que la méthode ne donne pas une grande précision mais est applicable même lorsqu'on ne dispose que de petites quantités de matière et est rapide. On note de plus que l'influence générale de la substitution d'un groupe aminé est d'accroître l'acidité d'une molécule, bien qu'en même temps il y ait formation d'un nouveau centre de propriétés basiques.

Etude du coefficient d'activité de l'acide chlorhydrique en solutions concentrées, additionnées ou non de chlorures et de saccharose ; Duboux M. et Rochat J. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**, 161-183). — Mesure à 25° C de la f.é.m. des piles :

(*a*) Pt–H_2/ClH (avec ou sans sucre)/Cl_2Hg_2/Hg
(*b*) Pt–H_2/ClH + ClMe (avec ou sans sucre)/Cl_2Hg_2/Hg

Dans les piles du type (*a*), on a fait varier la concentration en acide de $m = 0{,}1$ à $m = 4{,}1$; les chlorures employés dans (*b*) sont $ClNa, ClNH_4$ et Cl_2Mg et on a maintenu constante la molarité ClH + ClMe, (4,15 à 0,825). On a déduit des mesures de f.é.m. les coefficients d'activité moyens de ClH ; en solution de ClH pur, le coefficient est minimum pour $m = 0{,}36$; dans les solutions contenant ClMe, il croît régulièrement avec la teneur en acide. La présence de ClMe augmente le coefficient d'activité de ClH et cela d'autant plus que la concentration en sel est plus élevée. Dans les solutions concentrées ClH.ClMe, le coefficient d'activité de l'acide ne paraît pas dépendre exclusivement de la force ionique de la solution. Le sucre augmente légèrement le coefficient d'activité de ClH, de 6,6 0/0 en solution $m = 0{,}1$ et de 1 0/0 en solution $m = 4{,}1$. Dans une solution à 11 0/0 de sucre, l'activité de l'ion H^+ s'accroît de 1,5 à 2,5 0/0 au cours de la réaction d'inversion ; la variation est la même que l'on parte de sucre cristallisé ou d'une solution aqueuse de sucre dans laquelle l'hydratation du saccharose doit être terminée. Les auteurs ont remarqué que l'on obtient une bonne reproductibilité de l'électrode $Hg/Cl_2Hg_2/ClH$ si l'on chasse complètement l'air dissous dans l'acide au moyen d'un courant de H_2 ou de N_2 et que l'électrode à H_2 ne fonctionne convenablement que si le dépôt de noir de Pt est mince et serré et si l'on fait passer le courant gazeux pendant 5 à 10 heures avant de procéder à la mesure. (Français.)

Rapport entre la vitesse d'inversion du saccharose et l'activité des ions hydrogène dans les solutions concentrées d'acide chlorhydrique pur

ou mélangé à un chlorure; DUBOUX M. et ROCHAT J. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**, 563-579). — Utilisation de mesures précédentes du coefficient d'activité moyen de ClH et des hypothèses de Mac Innes permettant de calculer le coefficient d'activité de Cl^-, pour le calcul des coefficients d'activité de H^+ dans les solutions concentrées de ClH pur 0,1 et 6,89 m ou additionné de saccharose, de ClNa, $ClNH_4$ et Cl_2Mg (la molarité en ions Cl^- étant constante et égale à 4,2 ou 0,825). Les auteurs ont trouvé qu'en solution diluée de ClH, le coefficient d'activité de H^+ diminue d'abord lorsque la concentration en acide augmente, passe par un minimum (pour $m = 0{,}18$), puis s'accroît considérablement. L'addition de chlorure à ClH augmente très fortement le coefficient d'activité de l'ion H^+. Dans les mélanges ClH-chlorure à molarité totale constante, γ_H augmente ou diminue, mais sans passer par un maximum. La présence de saccharose a pour effet d'augmenter le coefficient d'activité de H^+ d'autant plus que l'acide est plus dilué. Calcul de l'activité des ions H^+ dans les mêmes solutions; en comparant les valeurs de a_H ainsi obtenues avec les constantes de vitesse d'inversion du saccharose, on constate que la constante de vitesse d'inversion en solution concentrée de ClH est en première approximation proportionnelle à l'activité des ions H^+. Dans les mélanges ClH-chlorure, le parallélisme entre les variations de la constante de vitesse et de l'activité des ions H^+ est également évident. Il s'en suit qu'on peut conclure que la vitesse d'hydrolyse du saccharose est déterminée avant tout par l'activité des ions H^+ et que la constante d'inversion du saccharose est presque proportionnelle au produit des 2 activités de l'ion H^+ et de l'eau. (Français.)

Sur le mécanisme du fonctionnement de l'électrode à hydrogène; HORIUTI J. (*Scient. Papers Tokyo*, 1940, **37**, 274-301). — Réponse aux critiques formulées par Frumkin et ses collaborateurs (*Act. Phys. Chim. U.R.S.S.*, 1937, **7**, 475) au sujet de la théorie électrochimique de l'électrode à hydrogène de HORIUTI J. et OKAMOTO G. (*Scient. Papers Tokyo*, 1936, **28**, 231). — En raison de l'incertitude des données sur lesquelles les critiques ont fondé leurs calculs, et aussi des fluctuations constatées sur les résultats expérimentaux, il semble qu'aucune conclusion contraire à la théorie des auteurs ne puisse être valablement tirée des résultats de Frumkin. (Texte en anglais.)

Anode d'aluminium. Influence de la concentration en ions H sur la formation de la couche active (Condensateurs électrolytiques); MIYATA A. (*Scient. Papers Tokyo*, 1940, **37**, 232-273). — L'auteur a recherché une méthode qui permette d'améliorer la formation d'un condensateur électrolytique par l'obtention d'une couche active plus durable. Il étudie l'influence du p_H sur les qualités de la pellicule formée, dans des mélanges divers d'acide borique et d'ammoniaque, sur des barres ou des lames d'aluminium. Il mesure à cet effet : la variation de l'intensité de courant en fonction du temps en maintenant constant le voltage — la variation du voltage en fonction du temps en maintenant constante l'intensité — les constantes diélectriques de la couche active obtenue dans les diverses conditions. D'autre part, il étudie l'action destructive de diverses solutions, en l'absence de différences de potentiel. (Texte en anglais.)

La capacité de polarisation et les propriétés adsorbantes de l'électrode d'argent; VESELOVSKY V. I. (*Acta. Phys. Chim. U. R. S. S.* 1939, **11**, 815-836). — On utilise une densité de courant de $0{,}1 \times 10^{-6}$ A/cm²; l'électrode et la solution étant dégazées dans le vide. La quantité d'électricité nécessaire pour faire varier le potentiel de l'électrode de la décharge stable des anions jusqu'à l'évolution stable de H_2 dans des solutions de NO_3K 0,1 n, HONa 0,1 n, NO_3K 0,1 n + ClH 0,01 n et ClK 0,1 n varie de 200 à 1000 microcoulombs par cm². La capacité de polarisation de l'électrode dans la région de double couche est 100/120 µF par cm² pour une électrode lisse et 350/400 µF par cm² pour une électrode rugueuse.

Polarisation électrochimique des électrodes métalliques. II. Polarisation de l'électrode de zinc; ROJTER W. A., POLUJAN E. S. et JUSA W. A. (*Acta. Phys. Chim. U. R. S. S.* 1939, **10**, 845 858). — Etude à l'oscillographe de la polarisation de l'électrode de Zn cristallisé. On montre que les oscillogrammes expérimentaux sont en accord avec l'hypothèse du processus de retard à l'ionisation et à la décharge. Exposé d'une méthode de tracé des courbes I-$\Delta\varepsilon$ à partir des résultats oscillographiques au moyen de la variation de surface de l'électrode. On montre que l'activité de la surface change également. Discussion des différences entre la polarisation du fer et du zinc.

Surtension d'une cathode de mercure dans les solutions acides concentrées; I. Acides chlorhydrique et bromhydrique; JOFA S. A. (*Acta. Phys. Chim. U.R. S.S.*, 1939, **10**, 903-912). — Confirmation de l'équation de Frumkin pour les concentrations supérieures à 2 n et en solution diluée. En traçant les courbes exprimant le rapport de la surtension au log. de la densité de courant en fonction de la concentration de l'acide, on constate que la surtension décroît nettement lorsque la concentration de l'acide augmente. Aux basses concentrations (0,n ClH et 0,2 n BrH) n en fonction de i est représenté par une droite de pente $b = 0{,}118 - 012$ V en accord avec la théorie de Volmer. Lorsque la concentration augmente les courbes ne sont plus linéaires, la pente change. Pour ClH 1n; il apparaît une région de valeurs réduites de la surtension, pour de faibles valeurs de la densité de courant. Pour ClH 3n cette transition s'étend à la courbe entière et la pente croît. Les anomalies des courbes sont encore plus nettes avec BrH. Elles peuvent s'expliquer du fait que la diminution de surtension est liée à l'adsorption de l'anion.

Rôle des électrons dans certains phénomènes physico-chimiques. II. L'attaque des métaux par les acides; VASILESCO KARPEN N. (*Bull. Acad. Roumaine*, 1939, **22**, 193-195). — L'attaque est déterminée par l'absence d'équilibre statistique entre cathions et électrons passant du métal dans la solution, d'une part, et entrant dans le métal, d'autre part. Au début, la vitesse de dissolution est déterminée quantitativement par la valeur de la quantité x de la formule donnant la différence de potentiel entre métal et solution, établie dans une note antérieure de l'auteur. En supposant l'absence de cathions dans la solution à l'origine, on tire de cette formule :

$$x = -\frac{\varepsilon}{2} + \sqrt{\frac{\varepsilon'^2}{4} + M\varepsilon e^{-\frac{\theta+\tau}{RT}}}$$

Cela explique que, pour un métal donné, la vitesse d'attaque augmente avec la concentration de l'acide et avec la température, et que, pour une même concentration de l'acide, les métaux les plus attaqués soient ceux pour lesquels $\theta + \tau$ (qui est à peu près égal à la chaleur d'ionisation) est le plus faible. Le ralentissement de l'attaque, une fois le régime établi, est dû à la modification de l'équilibre statistique des cathions et électrons par suite de la diffusion des cathions dans la solution. (Texte en français.)

Rôle des électrons dans certains phénomènes physico-chimiques. III. Les piles à électrodes inattaquables; Vasilesco Karpen N. (*Bull. Acad. Roumaine*, 1940, **22**, 273-279). — L'auteur considère, outre les piles à gaz à électrodes de Pt, les piles formées en plongeant deux électrodes de Pt dans deux solutions, soit d'un même électrolyte à deux concentrations différentes, soit de deux électrolytes différents. Il donne une explication générale du fonctionnement de ces piles en faisant intervenir la présence dans la solution, non seulement des ions acides ou basiques et des ions H^+ et OH^-, mais en outre des électrons et des molécules H_2 et O_2. A partir de formules donnant la différence de potentiel entre métal et solution (établies dans une note antérieure), il calcule les forces électromotrices de ces piles sans avoir à supposer la présence autour des électrodes de gaz dissous dans l'électrolyte.

(Texte en français.)

Note sur l'obtention, par voie électrolytique, d'un nickel très pur à partir d'alliages; Monselise G. G. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **22**, 935-937). — La suite des opérations proposées pour la récupération de Ni très pur à partir de déchets variés de Ni est la suivante (1) : Dissolution anodique complète du matériel nickelifère dans un bac électrolytique dont le fond est constitué par une anode en graphite sur laquelle on dispose le matériel à attaquer ; la cathode est en Pb percé de trous ; on agite le bain continuellement ; il est constitué par SO_4H_2 de p_H 0 ; le p_H doit être toujours maintenu à cette valeur (2). Elimination de Fe et Cu : on oxyde d'abord Fe par la pyrolusite et on le précipite ensuite à l'état de carbonate à chaud par CO_3Ca ; on élimine SO_4^{--} sous forme de SO_4Ca ; les ions plus électronégatifs que Fe précipitent en même temps que lui ; la majeure partie de Cu est éliminée avec SO_4Ca à l'état de SO_4Cu par filtration ; on fait disparaître le reste par ébullition de la solution avec de la grenaille d'Al. (3) Dépôt de Ni très pur par électrolyse à chaud à 75-90° entre anode de graphite et cathode de Ni pur ; on agite l'électrolyte par barbotage d'air comprimé.

(Français.)

MÉTAUX. ALLIAGES. SOLUTIONS SOLIDES

Le diagramme d'équilibre du système cuivre-antimoine. IV. — Etudes aux rayons X des alliages cuivre-antimoine; Osawa A. et Shibata N. (*Sc. rep. Tohoku*, 1939, **28**, 1-19). — Etude par les diagrammes de rayons X des phases solides existant dans le système Cu-Sb. Diverses méthodes ont été utilisées et les différentes caractéristiques : classe cristalline, constantes de la maille élémentaire, nombre d'atomes dans cette maille, ont été déterminées pour les phases α, β (Cu_5Sb_2), γ (Cu_2Sb), δ (Cu_9Sb_2), η ($Cu_{11}Sb_2$), θ ($Cu_{11}Sb_4$) et ε. De plus, on a mesuré la masse spécifique de ces alliages soigneusement recuits.

Les changements de structure dus à la trempe et au recuit des alliages de phase β du système cuivre-antimoine; Osawa A. et Shibata N. (*Sc. rep. Tohoku*, 1939, **28**, 197-216). — Des alliages de la phase β du système Cu-Sb ont été trempés et recuits à basse température et leurs changements de structure étudiés au moyen des méthodes microscopiques, dilatométriques différentielles et par les rayons X. Le nombre d'atomes de la maille élémentaire de phase β est 14, dont le 10 Cu et 4 Sb. Par refroidissement rapide de l'alliage de phase β il se forme une phase β' intermédiaire qui précipite par réchauffement d'abord la phase puis la phase θ et se décompose finalement vers 280-300° en phases δ et θ. Cette transformation $\beta' \rightarrow \delta + \theta$ se retrouve dans les échantillons fondus. La maille cristalline de la phase β' intervertit ses axes *a* et *c* aux environs de la composition de l'entectoïde : 63,5 0/0 Cu. Par vieillissement des alliages β trempés, le rapport c/a s'accroît dans les alliages riches en phase θ, tandis qu'il diminue dans les alliages riches en phase δ.

La transformation β'.β dans les alliages lithium-plomb; Wilson T. C. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 13-19). — Les mesures de Grube et Klaiber (*Z. Elektrochemie*, 1934, **40**, 745) sur ces alliages indiquaient une transformation particulière dans leur phase β. L'allure de cette transformation sous une pression hydrostatique a été examinée par des mesures de résistance électrique. Les résultats ainsi que ceux obtenus par des mesures grossières d'expansion thermique, indiquent que la transition a lieu graduellement par chauffage, depuis une phase ayant une énergie et une entropie anormalement élevées jusqu'à une phase de caractère plus normal. L'analyse par rayons X permet de supposer que la transition s'accompagne de mouvements d'atomes de lithium dans le réseau vers des positions plus ordonnées.

Un cas typique de dézincification du laiton; Piontelli R. et Peyronel G. (*Chimica e Industria*, 1940, **22**, 161-165). — Etude d'un cas caractéristique de dézincification totale d'un laiton à 60,5 0/0 de Cu, survenu par contact prolongé avec une solution acide de SO_4Cu contenant SO_4H_2 libre. Les examens métallographique et radiographique ont montré dans le laiton d'origine une forte proportion de phase β, instable et une orientation des cristaux et une structure hétérogène à la surface, et dans la matière attaquée, une structure qui ne conserve aucune trace de la structure primitive. Le phénomène observé peut s'interpréter en admettant que, par l'hétérogénéité de constitution du laiton utilisé, et par la formation possible de couples locaux, il y ait eu d'abord passage en solution de la phase β, puis des deux phases $\alpha + \beta$, Cu séparé initialement jouant alors le rôle de cathode.

Quelques problèmes sur les aciers trempés. I. Sur les fendillements des aciers trempés; Monma K. (*Sc. rep. Tohoku*, 1939, **28**, 128-142). — Les craquelures dans les aciers au carbone trempés sont produites par le retrait de la mince couche de surface de l'échantillon, dû à la transformation de la martensite α en martensite β par la chaleur d'abrasion au cours du polissage. On peut reproduire ces fendillements par un léger réchauffement de la surface du métal trempé. Les aciers rapides, lorsqu'ils sont trempés dans un bain à haute température, donnent souvent lieu à des félures, dues à des contraintes développées dans la zone décarburée de surface par la transformation de l'austénite restante dans la partie interne en martensite. La température critique de trempe est déterminée par des traitements thermiques, des essais de dureté et des examens microscopiques, et on a classé les différentes sortes de craquelures.

Sur l'effet d'un traitement thermique spécial sur la perméabilité magnétique des alliages fernickel; Nishina T. (*Sc. rep. Tohoku*, 1939, **28**, 225-234). — Etude par la méthode balistique de fils de six alliages différents Fe-Ni contenant respectivement 50, 65, 75, 80, 85 et 90 0/0 de Ni, qui furent d'abord chauffés à 600° C sous tension, puis refroidis lentement à la température ambiante toujours sous tension.

Par ce traitement un alliage possédant une magnétostriction positive, tel que l'alliage à 65 0/0 Ni, manifeste un accroissement de perméabilité dans un champ magnétique faible, tandis qu'un alliage possédant une magné-

tostriction négative, tel que l alliage à 90 0/0 Ni, donne une diminution de perméabilité. Les résultats obtenus sont explicables thermodynamiquement comme l'effet résiduel permanent de tension à la température ordinaire.

La pellicule d'oxyde sur les aciers « Stainless » ; TOKUMITU T. (*Scient. Papers Tokyo*, 1940, **38**, 59-62). — La pellicule protectrice formée à la surface des alliages fer-chrome, et en particulier des aciers « Stainless » (à 17 0/0 de Cr), déjà étudiée par la méthode de diffraction électronique avait été trouvée constituée par Cr_2O_4Fe coexistant avec O_3Cr_2 ou avec une solution solide de O_3Cr_2 et de α-O_3Fe_2. Les alliages étudiés ici, de teneur en Cr variant de 0 à 93 0/0 sont fondus et découpés en disques de 5 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur. On les porte au four électrique à une température soigneusement mesurée au pyromètre optique, et on les laisse rapidement refroidir à la température du laboratoire pour éviter toute transformation de l'oxyde formé à haute température en la forme stable à basse température. On étudie les échantillons ainsi préparés par la méthode de diffraction électronique. Ils donnent généralement un diagramme caractéristique de la structure cubique à cube centré, due à une solution solide du mélange fer-chrome. Par chauffage au-dessous de 200°, un diagramme du type γ-O_3Fe_2 appartenant au système cubique est, soit seul, soit superposé au système cubique à cube centré. Si l'alliage est maintenu longtemps à 200°, le diagramme se transforme en celui du type α-O_3Fe_2. Tous les alliages chauffés entre 200 et 600° donnent un diagramme du type α-O_3Fe_2 et α-O_3Cr_2. Il s'agit vraisemblablement d'une solution solide de la forme α $O_3(Fe, Cr)_2$. Au-dessus de 600°, le diagramme obtenu est analogue à celui du type Fe_3O_4, et est le même que celui déjà identifié comme étant Cr_2O_4Fe. Toutefois, le diagramme du type Fe_3O_4 n'a pu être obtenu dans le cas d'une composition approchant du fer pur.

Films d'oxydes sur les aciers spéciaux; QUARRELL A. G. (*Nature*, 1940, **145**, 821-822). — Critique du raisonnement sur lequel se base Tokumitu T. (*Nature*, 1940, 145, 589), pour conclure que le film d'oxydes naturels formé sur l'acier inoxydable est α- $(Fe, Cr)_2O_3$. L'application de la méthode de diffraction des électrons à haute température montre qu'il se forme une pellicule d'un oxyde stable de la série des spinelles. La résistance à l'oxydation des aciers résistants aux hautes températures serait due à la présence de cet oxyde, qui ne subit pas de variation de maille par chauffage et par refroidissement.

Etude par diffraction d'électrons des surfaces des métaux alcalins et alcalino-terreux exposées à l'air ; YAMAGUCHI S. (*Nature*, 1940, **145**, 742). — Les études des diagrammes de diffraction d'électrons montrent que K et Na, exposés à l'air, sont attaqués en moins de cinq minutes par le CO_2 atmosphérique, tandis que, dans le même temps, Li et Ca ne le sont pas. Ces quatre métaux sont, en outre, attaqués par O_2 et l'humidité de l'air.

Vitesse de dissolution de l'argent, de l'antimoine et du cadmium ; HEDVALL J. A., COLLIANDER B. et HAMMARSON A. (*Z. anorg. Chem.*, 1940, **243**, 231-236). — La courbe de dissolution de Sb présente à 100° un maximum particulièrement net; le maximum observé à 118° avec l'argent n'est pas aussi net; entre 55 et 75° on remarque aucun maximum avec le cadmium. Les maxima observés sont dus à des changements de texture, la structure cristalline restant inchangée.

Points d'ébullition du magnésium et de ses alliages; SCHNEIDER A. et ESCH U. (*Z. Elektrochemie*, 1939, **45**, 888-893). — On a déterminé le P. E. du magnésium : $1103 \pm 5°$ et de ses alliages avec Ag, Al, Sn, Pb et Cu à partir des courbes d'échauffement dans SO_2.

Diffusion des métaux dans l'aluminium ; BEEZWALD A. (*Z. Elektrochemie*, 1939, **45**, 789-795). — On a déterminé les constantes de diffusion de Cu, Mg, Ag, Zn, Si et Mn en fonction de la température (entre 400 et 600°),

Un effet d'attaque du plomb; SMYTHE J. A. (*Nature*, 1940, **145**, 704). — Des surfaces polies d'échantillons de Pb ancien, d'origine romaine contenant des inclusions de litharge attaquées par ClH dilué bouillant donnent naissance à des cristaux dendritiques de Pb à la surface de séparation Pb — OPb. Ces cristaux grandissent à mesure que l'attaque se poursuit. Le phénomène observé est le résultat des réactions qui se produisent au cours de l'attaque, pendant lesquelles Pb est précipité par lui-même de la solution de son sel formée par l'action mordante de l'acide sur la litharge.

Sur la théorie des phénomènes de corrosion XIX. La loi de formation de la rouille et la passivité de la corrosion en solution neutre alcaline et oxydante ; MÜLLER W. J. (*Monatsh.*, 1940, **74**, 82-114).

PROPRIÉTÉS DES SURFACES — ADSORPTION — COLLOIDES

L'étalement de liquides organiques volatils sur l'eau en présence de films monomoléculaires; WASHBURN E. R. et KEIM C. P. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1747-1749). — Description d'une méthode permettant de mesurer les pressions d'étalement, au moyen d'une balance à pression, de film ou d'une petite quantité de liquide s'étalant posée sur un film monomoléculaire. Les expériences ont porté sur des films d'acides palmitique et stéarique et de tristéarine et on a déterminé les pressions d'étalement de $C_6H_5NO_2$, $C_6H_5CH_3$, C_6H_6, anisol, $CO_3(C_2H_5)_2$, ClC_5H_{11} iso.

Préparation de films monomoléculaires I ; KÖGL F. et HAVINGA E. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 249-258). — Description d'un appareil permettant de préparer des films monomoléculaires d'une façon continue, de sorte que de plus grosses quantités de substances à l'état orienté peuvent être employées dans les réactions.

Recherches sur l'onctuosité des liquides. VII. Détermination des coefficients de frottement statique des esters, des cétones et de la glycérine; ISEMURA T. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, **14**, 270-273). — Les coefficients de frottement statique ont été mesurés lorsque des esters, des cétones et la glycérine sont placés sur une surface de verre comme lubrifiants. Ces liquides ont des coefficients de frottements très élevés et diverses considérations sont déduites de ces résultats. Les coefficients de frottement de l'eau et de CH_3OH ont été redéterminés et trouvés égaux respectivement à 0,90 et 0,79. — **VIII. Détermination des coefficients de frottement statique pour les surfaces d'argent**; ID. (*Ibid.*, 1939, **14**, 297-302). — Les coefficients de frottement statique de l'eau, des hydrocarbures, des alcools et des acides aliphatiques ont été déterminés avec des surfaces de frottement consistant en une plaque d'argent et un curseur en argent ayant une surface sphérique convexe. Les coefficients obtenus pour ces composés, les acides

exceptés, sont comparables à ceux déterminés pour des surfaces de verre. Les coefficients de frottement des acides diminuent rapidement avec le nombre d'atomes de carbone dans la chaîne de la molécule pour les surfaces d'argent tandis qu'ils sont presque constants quelque soit le nombre d'atomes de C dans le cas des surfaces de verre. (Anglais.)

Mécanique statistique des phénomènes de condensation dans les monocouches mobiles; BAND W. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 116-119). — Modification de la méthode précédemment publiée (Band W. *J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 324-336 et 927) pour les phénomènes de condensation dans les monocouches mobiles. Les équations de tensions saturées dépendent uniquement du nombre de liaisons avec les voisins proches, et de l'énergie moyenne par liaison et par molécule en phase condensée. Supposant six liaisons avec une énergie moyenne par liaison de $3{,}7 \times 10^{-14}$ ergs par molécule, on a un bon accord avec les courbes d'Adam et Jessop pour les acides (*Proc. Roy. Soc. A*, 1926, **110**, 423).

Isothermes d'adsorption pour monocouches mobiles; BAND W. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 178-180). — Un gaz à trois dimensions est représenté en contact avec un liquide, formant à l'interface une monocouche mobile, dont le poids équilibre avec la pression gazeuse. On établit une équation donnant, en fonction de la température, la pression gazeuse minimum suffisante pour amorcer la condensation dans la monocouche, et les seuls paramètres physiques intervenant dans cette équation sont la masse de la molécule et la chaleur d'évaporation par molécule en partant de la monocouche complètement groupée. Les acides gras qui présentent des monocouches avec des pressions gazeuses externes négligeables, doivent avoir des chaleurs d'évaporation supérieures à 100×10^{-14} ergs. Les molécules de masse au moins égale à 20 masses atomiques et les chaleurs d'évaporation de moins de 75×10^{-14} ergs nécessitent des pressions de l'ordre de 10^{-2} atmosphères. On établit une isotherme d'adsorption pour les concentrations inférieures à la valeur de saturation. Sa forme est analogue mais non identique à celle de Langmuir pour les monocouches immobiles.

Etat des monocouches sur une sous-phase aqueuse; HARKINS W. D. et BOYD E. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 129-130). — Une monocouche n'est pas une phase de Gibbs, elle peut être considérée comme composée de phases dans 2 dimensions. Les transitions du cas général le long d'une isotherme à pression constante sont :

$$\text{Gaz} \xrightarrow{1^{er}\text{ ordre}} \text{Liquide I} \rightarrow \text{Intermédiaire} \xrightarrow{2^{e}\text{ ordre}} \text{solide}$$

La phase intermédiaire peut se décomposer elle-même en 1° transition à grande compressibilité, présentant de l'hystérésis ; 2° liquide II (condensé) à compressibilité relativement basse. Discussion sur l'analogie avec le liquide à 3 dimensions.

La théorie de van der Waals de l'adsorption des gaz; BRUNAUER S., DEMING L. S., DEMING W. T. et TELLER E. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1723-1732). — Les auteurs ont étendu l'équation générale convenant aux 5 formes possibles d'isothermes pour l'absorption des gaz selon van der Waals de manière à ce qu'elle s'applique aux cas suivants : chaleur d'adsorption sur la première couche plus faible que la chaleur de liquéfaction; chaleur d'adsorption dans la dernière couche plus grande que la chaleur de liquéfaction quand les capillaires de l'adsorbant sont entièrement remplis. Comparaison avec certaines données expérimentales.

La sorption de l'oxygène par le charbon actif étudiée à l'aide des mesures magnétiques; JUZA R. et LANGHEIM R. (*Z. Elektrochemie*, 1939, **45**, 689-698). — On déduit des mesures de susceptibilité magnétiques la formation d'un oxyde de surface lors de l'adsorption de O_2 par le charbon de sucre activé.

L'oxyde chromique comme adsorbant ; HARBARD E. H. et KING A. (*J. Chem. Soc.*, 1940, p. 19-29). — On étudie l'adsorption de Cl_4C sur l'oxyde chromique préparé par diverses méthodes afin de voir l'influence du mode de formation. Les isothermes sont du types ordinaire d'adsorption unimoléculaire, complétées par la condensation capillaire qui intervient à plus haute pression, la pression de début de cette condensation étant d'autant plus basse que l'adsorption unimoléculaire est plus importante. La distribution capillaire est plus importante qu'avec beaucoup d'autres adsorbants. En supposant l'existence d'un mécanisme de condensation capillaire on établit une relation entre la surface et la masse de vapeur adsorbée à une pression donnée. Les isothermes d'adsorption d'une série de vapeurs organiques et de l'eau sur l'oxyde chromique ont été comparées, et on discute l'influence du moment polaire. Par adsorptions et désorptions successives du chloroforme sur l'oxyde chromique la forme de l'isotherme change et l'adsorption diminue jusqu'à une fraction de sa valeur initiale; ceci s'accompagne de condensation capillaire à des pressions croissantes plus élevées et semble dû à la destruction des capillaires plus faibles par adsorption de la vapeur. On mesure la struture fine de l'isotherme d'adsorption du chloroforme avec un nouveau type d'appareil statique. L'isotherme est discontinue aussi bien dans la portion unimoléculaire de la courbe que dans la fraction dite de Langmuir.

Sur l'adsorption de l'azote par le nickel réduit; IIJIMA S. I. (*Rec. Phys. Chem. Japan*, 1939, **13**, 42-48). — Etude de l'adsorption de N_2 sur Ni réduit entre 0° et — 183° C. L'équilibre d'adsorption est atteint après plusieurs minutes et la chaleur d'adsorption déduite de l'isotherme d'adsorption est égale à 3500 calories. L'adsorption et la désorption qui accompagnent les variations de température sont réversibles et la désorption est possible à basse température. D'après les relations trouvées entre les quantités adsorbées et les pressions d'équilibre, l'équation isotherme de Henry est applicable au-dessus de 78°C, et l'équation de Freundlich s'applique entre — 112° et — 183°C. A-183°C, la relation entre les logarithmes de la quantité adsorbée et de la pression est représentée par une ligne brisée, et l'équation isotherme de Langmuir s'écarte de l'expérience. L'adsorption de N_2 sur Ni réduit au-dessous de 0°C est une adsorption de Van der Waals.

Sur l'adsorption de l'hydrogène par le nickel empoisonné; IIJIMA S. I. (*Rev. Phys. Chem. Japan*, 1939, **13**, 1-11). — Etude de la vitesse d'adsorption et des quantités de H_2 adsorbées sur Ni réduit empoisonné par C_2N_2, CO ou Hg à 20° C. L'équation de la vitesse d'adsorption de H_2 sur Ni réduit de IIJIMA S. I. (*Ibid.*, 1938, **12**, 1) est applicable dans les cas étudiés, La constante de la vitesse d'adsorption diminue lorsque la quantité de poison augmente, d'après une relation linéaire entre le logarithme de la constante de vitesse et la quantité de poison, et le poison a tendance à se combiner d'abord avec les parties de la surface de Ni dont la vitesse d'adsorption de H_2 est la plus grande. Dans le cas où le poison n'est qu'en petites quantités, les quantités de H_2 adsorbées instantanément diminuent de la quantité de poison ajouté, de

manière que la quantité totale adsorbée reste constante.

L'adsorption des gaz sur le nickel réduit. II. Adsorption de l'acide bromhydrique et de l'acide chlorhydrique gazeux et de l'acide bromhydrique dans un milieu liquide; TAKEBAYASHI M. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, **14**, 290-294; voir *Bull. Soc. Chim. France*, 1939, C. P. 336). — L'adsorption de BrH gazeux sur Ni réduit a été mesurée à 0°. La vitesse d'adsorption au début est plus rapide qu'à 20° mais à la saturation, la quantité de BrH adsorbée est moindre qu'à 20°. La quantité de ClH adsorbé par Ni réduit est plus grande à 20° qu'à 0°. L'adsorption de BrH en solution dans Cl_4C par Ni réduit a été déterminée. En présence de catéchine, la quantité de BrH adsorbé augmente. (Anglais.)

La synthèse de l'essence et l'adsorption chimiquement active de H_2, CO, CO_2 et OH_2 par le cobalt et le fer. MATSUMURA S., TARAMA K. et KODAMA S. (*Scient. Papers Tokyo*, 1940, **37**, 302-322). — On a mesuré la quantité de gaz nécessaire pour maintenir la pression constante (1 atm.) dans un récipient contenant le métal, à des températures constantes diverses, sauf dans le cas de CO où, la vitesse d'adsorption étant trop faible pour qu'on attende l'équilibre, on a mesuré les quantités adsorbées après 30 minutes. Les courbes d'adsorption en fonction de la température montrent en général l'existence, en dehors d'une adsorption physique, d'une adsorption « activée » de nature chimique. Pour H_2, CO_2 et OH_2, on observe en général un seuil de température, à partir duquel l'adsorption « activée » apparaît, et une température où cette adsorption est maximum. Pour CO, où l'on a mesuré seulement les vitesses d'adsorption, la vitesse d'adsorption « activée » augmente (sans maximum) avec la température. Elle correspond à la formation d'un carbure du métal (probablement CMe_2). Les particularités des courbes d'adsorption « activée » en fonction de la température expliquent celles de la synthèse en admettant le mécanisme suivant : *a*) formation de carbures métalliques par CO adsorbé ($CO + 3Me = CMe_2 + OMe$); *b*) formation de groupes $CH_2<$ par l'hydrogène adsorbé et CMe_2; *c*) équilibre, sur le catalyseur, entre les trois processus : polymérisation des $CH_2<$ en $C_nH_{2n+2}<$, réduction par H_2 en C_nH_{2n+2}, évaporation des carbures saturés formés (« désorption »). Ainsi, au-dessus de 250°, on a seulement du méthane, parce que la vitesse de « désorption » est grande, la concentration en groupes $CH_2<$ reste trop faible pour une polymérisation importante. Sur le cobalt, la synthèse commence à 160° parce que l'adsorption « activée » de H_2 n'est importante qu'à partir de cette température. Sur le fer, les températures de synthèse sont plus élevées, bien que l'adsorption de H_2 augmente rapidement dès 60°, parce que la température de formation du carbure (CFe_2) est plus élevée (190°). (Texte en allemand.)

Recherches sur les précipités rythmiques; ISEMURA T. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, **14**, 179-237). — Etude de l'influence de la nature du gel, des concentrations du gel, de l'électrolyte interne et de l'électrolyte externe, de la température, de l'intensité lumineuse et de la concentration en ions H du milieu sur les conditions de formation d'un certain nombre de précipités rythmiques. La régularité de l'espacement des bandes a été étudiée. La distance entre les bandes peut être exprimée empiriquement par l'équation $\Delta Xn = a + bn + cn^2$ où n est le numéro d'ordre de la bande et a, b et c des constantes. La même équation a pu être déduite de considérations théoriques et sa signification physique a été discutée. L'auteur propose une classification des précipités rythmiques d'après leur mode de formation et leur structure. Les bandes secondaires ont été étudiées et discutées. Il décrit les conditions de formation de nouveaux exemples de précipités rythmique dans les gels de gélatine et d'acide silicique. (Anglais.)

Relations entre la conductibilité électrique et le degré de dispersion des colloïdes lyophiles. II. La conductibilité des solutions de palmitate et de stéarate de sodium et de potassium en présence d'ortho-crésol; ANGELESCU E. et WOINAROSKY A. (*Bull. Acad. Roumaine*, 1940, **22**, 261-272). — Etude de la variation de conductibilité électrique des solutions de stéarate et de palmitate de sodium et de potassium, de concentrations de 0,1 à 0,2 *n*, et à des températures comprises entre 20° et 60°. 1° Les grandes différences de conductibilité entre les stéarates et les palmitates sont attribuables à la différence du degré de dispersion et non à une différence de mobilité entre les ions palmitiques et stéariques; 2° les différences de conductibilité sont très sensibles entre les stéarates de sodium et de potassium, et négligeables entre les 2 palmitates. La différence entre les 2 palmitates doit être attribuée uniquement à la différence de mobilité des ions K^+ et Na^+, tandis que pour les stéarates, s'ajoute l'influence de leur degré de dispersion; 3° le stéarate de Na présente une augmentation de conductibilité moléculaire quand on passe de la concentration 0,2 *n* à 0,1 *n*, qui ne peut être attribuée à une augmentation du degré de dissociation. Pour les autres savons, la conductibilité est indépendante de la concentration; 4° la conductibilité présente un maximum en fonction de la concentration de crésol ajouté. Pour le stéarate de Na, dont le caractère colloïdal est le plus accusé, la conductibilité maximum atteint 12 fois celle en l'absence de crésol. De plus l'accroissement de conductibilité est beaucoup plus rapide en solution 0,2 *n* qu'en solution 0,1 *n*. Cette différence doit être attribuée au degré de dispersion. Pour le stéarate de potassium, dont le caractère colloïdal est atténué, l'augmentation de conductibilité en fonction du crésol ajouté est négligeable. La variation du degré de dispersion est beaucoup moins importante que pour le stéarate de sodium. Les 2 palmitates de Na et de K se comportent identiquement, résultat en conformité avec l'analogie des 2 palmitates au point de vue colloïdal.

Gonflement des colloïdes et des substances pulvérisées pendant l'adsorption de la vapeur d'eau; CHAPEK M. V. et ZHURAVEL P. V. (*Acta. Phys. Chim, U. R. S. S.* 1939, **10**, 867-880). — Pendant l'adsorption, les gels élastiques et les substances dispersées à grains individuels (argile, terre) gonflent et se contractent pendant la désorption. Les gels durs ne subissent aucun changement. Dans le premier cas le gonflement commence lorsque $\frac{p}{p_o} = 0{,}5$ et atteint un maximum pour $\frac{p}{p_o} = 1$, la température augmente la vitesse de gonflement mais n'affecte pas son amplitude. Le type des ions d'échange affecte le gonflement des colloïdes possédant un haut pouvoir d'échange. Les électrolytes n'ont pas d'influence sur le gonflement. On suppose que le gonflement des substances pulvérisées est principalement dû à l'action disjonctive des couches d'adsorption, alors que celui des colloïdes hydrophiles (gélatine, agar-agar) le serait au gonflement osmotique des micelles. Dans les deux cas l'adsorption de la vapeur d'eau provient de la condensation capillaire et n'est pas en contradiction avec la théorie de cette condensation.

Electrolytes colloïdaux; MAC BAIN J. W. (*Nature*, 1940, **145**, 702-703). — Courte étude de l'état actuel de

nos connaissances sur les électrolytes dits colloïdaux. On suppose que les micelles ioniques commencent à se former en solution très diluée et augmentent de façon régulière avec la concentration des ions simples ; les micelles lamellaires proviennent des ions doubles et des aggrégats plus considérables, et produisent des diffractions de rayons X dans les solutions aussitôt qu'ils ont grossi suffisamment.

Pouvoirs réfringents de mélanges liquides comprenant une solution colloïdale; Boutaric A. et Anglade-Thévenet S. (*C. R.*, 1940, **211**, 321-323). — La formule d'additivité des pouvoirs réfringents spécifiques, reliant l'indice d'un mélange de liquides à celui de ses constituants, ne s'applique plus si l'un des constituants est une solution colloïdale. On a étudié les mélanges d'alcool et d'une suspension de résine mastic, d'alcool et d'une solution de gomme arabique, d'une solution électrolytique et d'un sol d'hydrate ferrique et déterminé les écarts à la loi d'additivité.

Détermination de la valeur de solutions émulsionnantes ; Cohan L. H. et Hackerman N. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 210-213). — Description d'un appareil et d'une méthode basés sur des mesures de turbidité comparées avec ce que donne une solution émulsionnante étalon. Comparaison avec les résultats de l'examen microscopique.

Influence des sels biliaires sur la densité optique des suspensions de gomme-gutte; Boutaric A. et Anglade-Thénenet S. (*C. R.*, 1940, **211**, 788-790). — La détermination de la densité optique en lumière rouge des suspensions de gomme-gutte en présence de sels biliaires a montré qu'à 18° cette densité croît en fonction du temps ; cette action n'a lieu que si les sels sont dissous dans la solution alcoolique de gomme-gutte et ne se produit pas si on les dissout dans l'eau servant à diluer la solution. L'action de deux sels, le glycocholate et le taurocholate de Na qui figurent parmi les sels biliaires, a été étudiée séparément; les résultats montrent que les variations de densité optique ne doivent pas être rattachées uniquement à des variations de tension superficielle.

Recherches de chimie colloïdale sur les systèmes à trois constituants liquides. III. Sur l'émulsion de systèmes de deux liquides ayant le même poids spécifique; Sata N. et Okuyama H. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, **14**, 136-139 et 147-152; voir *Bull. Soc. Chim. France*, 1938, C. P., 309). — Les systèmes C_6H_6-OH_2-Cl_4C, OH_2-alcoolisoamylique-Cl_3CH et OH_2-CH_3OH-C_6H_6 ont été étudiés. Ils donnent, pour des concentrations convenablement choisies, des systèmes de 2 liquides ayant le même poids spécifique mais dont la tension superficielle est différente. Malgré l'égalité des poids spécifiques, l'émulsification et la coagulation de ces systèmes sont en étroite dépendance avec la tension superficielle, la viscosité et les rapports de volume de la phase dispersée et du milieu de dispersion. Dans l'étude du problème de l'émulsification, l'influence de la phase gazeuse et des parois du vase doit être prise en considération. L'action des ultra sons donne à peu près le même résultat que dans le cas des systèmes de 2 liquides n'ayant pas le même poids spécifique. (Anglais.)

Sur la formation d'écume. V. L'inversion de phase et la formation d'écume dans l'émulsion formée par l'acide acétique, le benzène et l'eau; Sasaki T. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, **14**, 107-114; voir *Bull. Soc. Chim. France*, 1939, C. P. 288). — La région hétérogène du système acide acétique-benzène-eau se divise en trois parties : émulsion de l'eau dans l'huile, émulsion de l'huile dans l'eau et inversion de phase. Dans la zone de l'inversion de phase, on peut obtenir les 2 types d'émulsion : eau dans l'huile et huile dans l'eau suivant le mode d'agitation. Quelques systèmes de la zône de l'inversion de phase produisent ou non de l'écume suivant le procédé d'agitation. — **VI. Emulsion et formation d'écume dans le système ternaire : éthanol-oxyde d'éthyle-eau;** Id. (*Ibid.*, 1939, **14**, 250-258). — On a déterminé la courbe de solubilité mutuelle du système éthanol-oxyde d'éthyle-eau ainsi que la stabilité de l'écume des systèmes homogène et hétérogène de ces 3 constituants et on a établi un diagramme montrant la relation entre la stabilité de l'écume et la composition. Ce dernier présente deux maxima pour la stabilité de l'écume : l'un situé le long de la courbe de solubilité mutuelle et l'autre correspondant au maximum de stabilité d'écume du mélange binaire C_2H_5OH-OH_2. Le 3me maximum de stabilité d'écume présenté par le diagramme est douteux. La région hétérogène du système C_2H_5OH-$(C_2H_5)_2O$-OH_2 est divisée en 3 parties : émulsion de l'eau dans l'huile, émulsion d'huile dans l'eau et inversion de phase. Dans la zone de l'inversion de phase, la tendance à produire l'émulsion de l'eau dans l'huile diminue graduellement et la tendance à produire l'émulsion d'huile dans l'eau augmente lorsque la composition du système passe de celle de la région de l'émulsion eau dans l'huile à celle de la région de l'émulsion huile dans l'eau. La région d'existence du système écume — non-écume a été déterminée. (Anglais.)

La règle de Burton pour les hydrosols positifs. I. Généralités et préparations; Kauffmann H. (*Kolloïd Z.*, 1940, **92**, 343-354). — Le but du travail est la discussion de la validité de la règle de Burton pour les hydrosols positifs pour lesquels on ne sait pas encore si les lois des coefficients d'activité sont applicables. On a étudié dans cette première partie la préparation de sols les uns pauvres, les autres riches en électrolyte : OCu, O_3Al_2, O_3Fe_2 preparés par voie électrique et $(OH)_3Fe$, $(OH)_3Cr$ préparés par voie chimique et purifiés par dialyse ou électrodialyse suivie par des mesures de conductibilité. Description d'un appareillage et d'une méthode pour la préparation continue électrique de sols d'oxyde au moyen d'un vibrateur; on obtient des sols plus concentrés que par pulvérisation électrique selon la méthode de Bredig. Dans la préparation de sols d'Al_2O_3 par pulvérisation, on est gêné par la formation de corindon sur les électrodes.

Variation du trouble dans la floculation des sols de bioxyde de manganèse par des solutions de sulfate de mercure; Purushotham A. (*Koll. Z.*, 1939, **86**, 361-365). — Ioshi et ses collaborateurs avaient déjà constaté que lorsque des colloïdes de O_2Mn additionnés de quantités croissantes du SO_4Hg, floculent lentement, ils sont le siège de variations de leurs différentes propriétés qui passent par des stades suffisamment distincts. L'auteur a examiné la variation de l'opacité de ces solutions colloïdales durant la floculation par addition de SO_4Hg au moyen d'un colorimètre et il a confronté les mesures obtenues en portant en abscisses les épaisseurs des liquides de même opacité et en ordonnées le temps. Dans le cas de mélanges avec des quantités croissantes de SO_4Hg on a constaté que la modification de l'opacité, jusqu'au point où apparaissent des granules discrets mais perceptibles, procède d'une manière discontinue marquée par des saillants sur les courbes.

Recherches sur l'évolution des solutions colloïdales au cours de la floculation; Boutaric A. et Sarac C. (*Rev. fac. Sc. Istanbul*, 1939, **4**, 13-21). — Lorsqu'on provoque la floculation d'une solution col-

loïdale d'un colloïde hydrophobe par addition d'un électrolyte, on observe un accroissement du coefficient d'absorption lumineuse pour les diverses radiations du spectre; l'un des auteurs mesure le coefficient d'absorption η_0 de la solution colloïdale diluée avec un égal volume d'eau, puis il détermine à divers instants le coefficient d'absorption η de la solution colloïdal diluée avec un égal volume d'un électrolyte de concentration suffisante pour provoquer la floculation, ce qui lui permet de tracer une courbe des valeurs de $\alpha = \eta - \eta_0$ en fonction du temps; toutes les courbes relatives à plusieurs solutions colloïdales ont la même forme, α partant de zéro pour $t = 0$, croît très rapidement au début, puis de moins en moins pour atteindre une limite A. La stabilité d'une solution colloïdale par rapport à un électrolyte donné s'étudie en déterminant la courbe des durées t de la floculation en fonction de la concentration de l'électrolyte utilisé; pour une valeur inférieure à un certain nombre a, abscisse de l'assymptote à la courbe précédente, la floculation ne se produit plus. Les auteurs indiquent une méthode pour déterminer a et proposent une formule de la forme $\alpha = A\left(1\text{-}e^{-1/\theta}\right)$. pour représenter les variations de α, défini plus haut, en fonction de t.

Influence de la concentration en sol sur les valeurs de la floculation; Fisher E. D. et Sorum C. H. (*J. phys. Chem* , 1940, **44**, 62-70). — La loi de Burton-Bishop (*Ibid.*, 1920, **24**, 701) sur la floculation des sols en fonction de leur dilution et de la valence des ions ajoutés, ne s'applique aux corps suivants (oxydes ou hydroxydes) O_3Fe_2, O_3Cr_2, S_3As_2, O_2Mn, O_2Sn, O_3Al_2, O_2Ti, O_2Th, que lorsqu'ils sont purs.

Influence de l'addition de non-électrolytes et de la température sur le temps de gélification de quelques gels inorganiques transparents ; Prasad M. et Desai D M. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 117-126). — L'addition de quantités croissantes de non électrolytes (alcools divers, pyridine) augmente le temps de gélification de tous les gels sauf de celui de l'arséniate de manganèse Une augmentation de la température diminue ce temps, sauf dans le cas de gels d'arséniate de sodium. La chaleur d'activation, calculée d'après l'équation d'Arrhénius, n'est pas une propriété caractéristique d'un gel.

Etudes sur les gels d'acide silicique. IX. Influence du p_H sur le temps de sédimentation ; Hurd C. B. et Paton H. W. (*J. phys. Chem.*, 1940, **44**, 57-62). — Le temps de sédimentation du gel de silice produit par le mélange de solutions de SiO_3Na_2 et CH_3CO_2H est augmenté par des additions d'eau ou d'acide, les essais ont lieu à 25° C et le p_H agit peu, la durée totale de sédimentation est fonction linéaire du laps de temps écoulé entre la formation du gel et l'addition d'excès d'acide ou d'eau, et peut se calculer

Sédimentation et texture des argiles; Urbain P. (*Scientia*, 1939, **66**, 81-89).

Comportement colloïdal des argiles en relation avec leurs éléments structuraux cristallins ; Ford T. F., Loomis A. G. et Fidiam J. E. (*J. phys. Chem.*, 1940, **44**, 1-42). — Certains produits, comme le tannate de sodium et plusieurs phosphates, qui à faible concentration réduisent la viscosité apparente de suspensions concentrées d'argile, semblent être adsorbés par quelques parties spécifiques des faces du cristal des particules d'argile, et détruisent l'aggrégation de ces particules en leurs éléments structuraux. De la nature de ces éléments, les auteurs tirent des formules chimiques des particules colloïdales de l'argile, qui aident à la compréhension des divers phénomènes. Les effets de la gélification et de la coagulation de beaucoup de sels sont attribuables à des variations de « l'atmosphère ionique » interparticulaire.